N° d'Enregistrement
au C.N.R.S
A. O. 8621

THESE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU MÉCANISME DE LA RÉACTION DE KOLBE PAR L'ANALYSE DES PHÉNOMÈNES A L'INTERFACE ÉLECTRODE-SOLUTION :

- **MISE EN ÉVIDENCE PAR UNE MÉTHODE DE FROTTEMENT D'UN FILM POLYMÉRIQUE A PERMÉABILITÉ SÉLECTIVE.**
- **ADSORPTION ET INTERMÉDIAIRES RÉACTIONNELS.**

PRÉSENTÉE DEVANT L'UNIVERSITÉ DE PARIS VII
POUR OBTENIR :

Le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Francis BRUNO
Ingénieur E.N.S.C.L.

Soutenue le 5 Juillet 1973 devant la Commission d'Examen

•

MM. J. E. DUBOIS Président
J. M. SAVEANT
G. CAUQUIS Examinateurs
P. C. LACAZE

N° d'Enregistrement
au C.N.R.S
A. O. 8621

THESE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU MÉCANISME DE LA RÉACTION DE KOLBE PAR L'ANALYSE DES PHÉNOMÈNES A L'INTERFACE ÉLECTRODE-SOLUTION :

- MISE EN ÉVIDENCE PAR UNE MÉTHODE DE FROTTEMENT D'UN FILM POLYMÉRIQUE A PERMÉABILITÉ SÉLECTIVE.
- ADSORPTION ET INTERMÉDIAIRES RÉACTIONNELS.

PRÉSENTÉE DEVANT L'UNIVERSITÉ DE PARIS VII

POUR OBTENIR :

Le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Francis BRUNO
Ingénieur E.N.S.C.L.

Soutenue le 5 Juillet 1973 devant la Commission d'Examen

•

MM. J. E. DUBOIS Président
J. M. SAVEANT
G. CAUQUIS Examinateurs
P. C. LACAZE

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique Physique de l'Université PARIS VII sous la direction de Monsieur le Professeur J.E. DUBOIS. Nous le prions de bien vouloir trouver ici l'expression de notre profonde et respectueuse reconnaissance pour l'accueil qu'il nous a réservé dans son laboratoire, pour les conseils et les encouragements qu'il nous a prodigués tout au long de cette étude.

Nous exprimons, également, notre très vive gratitude à Monsieur P.C. LACAZE, Maître de Conférences à l'Université de Picardie, qui nous a fait bénéficier de sa grande expérience et de sa profonde connaissance de l'électro - chimie organique.

Nous adressons nos très respectueux remerciements à Monsieur G. CAUQUIS, Professeur à l'Université de Grenoble, et à Monsieur J.M. SAVEANT, Maître de Conférences à l'Université PARIS VII, qui nous ont fait l'honneur d'accepter de juger ce travail et de participer à la constitution de notre Jury de Thèse.

Nous remercions Monsieur M.M. BAIZER, de la Monsanto Company, pour l'intérêt qu'il a porté à ces recherches et pour les entretiens qu'il nous a accordés, tant à PARIS qu'à SAINT LOUIS, Mo., U.S.A.

Notre sincère gratitude s'adresse à tous ceux qui par leurs conseils, leur aide et leur dévouement, ont contribué à la réalisation de ce travail. Ces remerciements s'adressent tout particulièrement à Monsieur MEYER qui a réalisé les divers appareillages électroniques utilisés, à Monsieur CESBRON qui a réalisé le premier polaromicrotribomètre au Centre Technique d'Analyse des Surfaces de Frottements du C.N.R.S., à Monsieur LE GRESSUS, Ingénieur au C.E.A., pour son aide précieuse apportée dans les examens au microscope électronique à balayage, et à Mademoiselle ROTBART qui nous a aidés pour la séparation de nombreux produits par chromatographie en phase vapeur.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548021_0023

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE..... 1

CHAPITRE I - REACTION DE KOLBE : CONDITIONS EXPERIMENTALES et THEORIES PROPOSEES..... 4

Introduction..... 5

I. Conditions expérimentales..... 5
I.1. Influence de la nature de l'électrode..... 6
I.2. Influence du potentiel anodique..... 6
I.3. Influence de la structure de l'acide..... 7
I.4. Influence du solvant..... 7
I.5. Influences diverses..... 8

II. Principales théories..... 8
II.1. Théorie du peroxyde..... 8
II.2. Théorie de l'eau oxygénée..... 9
II.3. Théorie radicalaire..... 9

III. Problèmes à résoudre..... 10
III.1. Situation actuelle..... 10
III.2. Inhibition de la formation d'oxygène au cours de l'électrolyse en solution aqueuse..... 11
III.3. Nature et comportement des intermédiaires réactionnels..... 14
a) Mise en évidence de radicaux..... 15
b) Mise en évidence d'ions carbonium..... 16

Conclusion..... 19

CHAPITRE II - METHODES RECENTES d'ETUDE des SURFACES d'ELECTRODES..... 20

Introduction..... 21

I. Méthodes et avantages comparés..... 21

I.1. Contraste interférentiel et interférométrie polarisée..... 21

I.2. Ellipsométrie..... 24

I.3. Spectroscopie à réflexion interne (IRS) et réflexion infrarouge multiple..... 26

I.4. Microscopie électronique à balayage..... 27

I.5. Polaromicrotribométrie..... 29

a) Principe de la méthode..... 30

b) Sensibilité de la méthode..... 33

II. Application des méthodes optiques d'étude des surfaces d'électrodes à la réaction de KOLBE..... 36

Conclusion..... 37

CHAPITRE III - ETUDE d'UN FILM de POLYMERE HYDROPHOBE sur l'ELECTRODE de PLATINE au COURS de l'ELECTRO-SYNTHESE de KOLBE en MILIEU AQUEUX..... 38

Introduction..... 39

I. Résultats et interprétation..... 40

I.1. Analyse des gaz produits par électrolyse des ions acétate..... 40

I.2. Mise en évidence de la formation d'un film sur l'électrode de platine..... 45

a) Polaromicrotribométrie..... 46

b) Microscopie électronique à balayage de champ..... 49

I.3. Analyse du film..... 55
I.4. Etude du recouvrement de l'électrode par l'oxygène..... 55
a) Courbes de décharge galvanostatique..... 56
b) Décharge en circuit ouvert..... 60
c) Courbe intensité-potentiel à potentiel contrôlé..... 60

II. Discussion..... 61
II.1. Formation du film..... 62
II.2. Influence du film sur la réaction d'oxydation de l'eau..... 63
II.3. Influence du film sur la réaction de KOLBE..... 64

Conclusion..... 67

Méthodes expérimentales..... 68
Généralités..... 68
- 1. Analyse des gaz produits au cours de l'électrolyse de la solution d'acétate..... 68
- 2. Mise en évidence de la formation d'un film sur l'électrode de platine..... 71
a) Polaromicrotribométrie..... 71
b) Microscopie électronique à balayage..... 78
- 3. Analyse du film..... 79
- 4. Mesures galvanostatiques et potentiostatiques.. 80
a) Courbes de décharge galvanostatique..... 80
b) Mesure du potentiel en circuit ouvert..... 84
c) Courbe intensité-potentiel à potentiel contrôlé..... 84

CHAPITRE IV - ELECTROSYNTHESE de KOLBE en PRESENCE de DIENES CONJUGUES : ADSORPTION et INTERMEDIAIRES REACTIONNELS..... 85

Introduction..... 86

I. Résultats et interprétation..... 87
I.1. Produits de l'électrolyse..... 87
I.2. Mécanisme..... 91

II. Discussion et conclusion..... 93

Méthodes expérimentales..... 96

CONCLUSION GENERALE..... 105

BIBLIOGRAPHIE..... 107

INTRODUCTION GENERALE

La formation d'un hydrocarbure saturé par électrolyse de solutions aqueuses d'ions acétate a été signalée la première fois par FARADAY en 1834, mais la première étude détaillée a été effectuée par KOLBE en 1849 (1). C'est pourquoi on désigne communément par le nom de réaction de KOLBE l'oxydation anodique des acides carboxyliques (ou plus précisément celle de leurs ions) lorsqu'elle conduit à la formation d'un hydrocarbure saturé et de gaz carbonique.

A la suite de ces premiers travaux de très nombreuses synthèses ont été réalisées à l'aide de la réaction de KOLBE, en raison de sa simplicité expérimentale, et plusieurs théories ont été proposées pour en expliquer le mécanisme. Il est apparu au cours de ces études que la réaction globale représentée sous la forme :

$$2\ RCOO^- \longrightarrow RR + 2\ CO_2 + 2\ e^-$$

n'est pas générale et que d'autres réactions peuvent se produire suivant que l'on modifie la structure de l'acide initial ou les conditions expérimentales de l'électrolyse. L'étude de la réaction a été alors entreprise de façon plus complète par de nombreux chercheurs au niveau du mécanisme électrochimique, dans le but d'obtenir une meilleure connaissance des phénomènes se produisant à la surface des électrodes métalliques dans les milieux aqueux ou organiques. Plusieurs publications (2 - 5) ont rassemblé récemment les résultats de ces derniers travaux, mais des conclusions qui en ont été tirées il apparait que de nombreux points importants du mécanisme n'ont pas été résolus de façon satisfaisante et restent par conséquent un sujet de litige entre les chercheurs.

Au cours de ce travail nous nous sommes intéressés particulièrement à deux problèmes essentiels de la réaction de KOLBE, qui sont encore très controversés, à savoir le phénomène de l'inhibition de la formation d'oxygène au cours

de l'électrolyse en solution aqueuse et l'influence des conditions expérimentales, que nous lions aux phénomènes d'adsorption, sur le mécanisme de la réaction.

Afin de mettre en évidence ces points particuliers de la réaction de KOLBE il nous a paru utile de rappeler d'abord les conditions expérimentales de la réac - tion et les principales théories qui ont été proposées pour en expliquer le mécanisme (1° chapitre).

Nous avons ensuite passé en revue certaines méthodes non-électrochimiques d'étude des surfaces d'électrodes qui ont connu depuis quelques années un développement important, en raison de l'intérêt porté d'une façon générale aux phénomènes à l'interface métal-solution, et nous avons comparé les avantages et les inconvé - nients qu'elles présentent pour l'étude de systèmes électrochimiques analogues à celui de la réaction de KOLBE (2° chapitre). Nous avons en effet dirigé dès le début ce travail vers l'étude des phénomènes de surface et la recherche du rôle joué par la nature de l'électrode sur le mécanisme de la réaction de KOLBE.

Parmi les méthodes décrites dans le 2° chapitre nous avons utilisé plus particulièrement une méthode mécanique d'étude des surfaces métalliques polarisées, la polaromicrotribométrie, qui a été développée récemment dans notre laboratoire et qui permet de déceler toute modification de l'état de surface de l'électrode au cours même de l'électrolyse. A partir de cette technique nous avons caractérisé la formation d'un film polymérique et hydrophobe sur l'électrode de platine, dont l'existence n'avait jamais été signalée (3° chapitre).

Les résultats acquis dans ce domaine nous ont incité à montrer que le mécanisme de la réaction de KOLBE est subordonné aux phénomènes d'adsorption sur l'électrode. C'est pourquoi nous avons entrepris d'étudier la nature des intermédiaires réactionnels et leur comportement en fonction de certains facteurs expérimentaux qui contrôlent l'adsorption (électrode, solvant).

Pour effectuer cette étude, dont les résultats sont présentés dans le 4° chapitre, nous avons choisi de mettre en évidence les intermédiaires réactionnels en les piégeant par des diènes conjugués en milieu alcoolique. Les nombreux produits formés, dans le cas de l'électrolyse de l'acide isobutyrique en présence de butadiène ou d'isoprène, ont été caractérisés et les mécanismes possibles de formation discutés.

CHAPITRE I

REACTION de KOLBE : CONDITIONS EXPERIMENTALES et THEORIES PROPOSEES

- INTRODUCTION

- I/ CONDITIONS EXPERIMENTALES

  - I.1 Influence de la nature de l'électrode.
  - I.2 Influence du potentiel anodique.
  - I.3 Influence de la structure de l'acide.
  - 1.4 Influence du solvant.
  - 1.5 Influences diverses.

- II/ PRINCIPALES THEORIES

  - II.1 Théorie du peroxyde.
  - II.2 Théorie de l'eau oxygénée.
  - II.3 Théorie radicalaire.

- III/ PROBLEMES à RESOUDRE

  - III.1 Situation actuelle.
  - III.2 Inhibition de la formation d'oxygène au cours de l'électrolyse en solution aqueuse.
  - III.3 Nature et comportement des intermédiaires réactionnels.

- CONCLUSION

INTRODUCTION

L'intérêt premier de la réaction de KOLBE réside dans la possibilité de synthétiser un grand nombre de composés organiques de façon relativement simple et avec des rendements élevés dans des cas où la synthèse par voie chimique se révèle difficile. Mais de plus en plus actuellement la réaction de KOLBE est utilisée également pour donner des réactions de substitution, par électrolyse de l'ion carboxylate en présence de composés convenables dans le milieu électrolytique, ou pour initier des réactions à propagation radicalaire.

Il est apparu très tôt que le couplage du groupement R, issu de l'électrolyse de l'ion carboxylate $RCOO^-$, est lié à la fois aux facteurs expérimentaux (élec - trode, solvant, potentiel, etc...) et à la structure de l'ion carboxylate. Des études détaillées ont été effectuées dans ces domaines et ont précisé les conditions opératoires optima à réaliser pour obtenir les produits désirés ; aussi rappellerons-nous simplement les points les plus caractéristiques des méthodes expérimentales. De la même façon nous présenterons les différentes théories qui ont été proposées dans le passé pour expliquer le mécanisme ; elles représentent assez bien le développement historique de la réaction de KOLBE.

La suite de ce chapitre sera consacrée à mettre en évidence, parmi les problèmes les plus importants à résoudre, ceux qui n'ont pas reçu d'explications définitives et auxquels nous nous sommes intéressés.

I - CONDITIONS EXPERIMENTALES

Pour que la réaction de KOLBE se produise il est nécessaire de réaliser un certain nombre de conditions expérimentales bien définies. En effet, lorsque les conditions expérimentales de base ne sont pas satisfaites l'électrolyse conduit à des alcools ou a des éthers, suivant que l'on opère en milieu aqueux ou en milieu

alcoolique (réaction dite d'HOFER-MOEST) (6), à des oléfines, à des esters et à des produits d'oxydation du solvant.

I.1 - Influence de la nature de l'électrode.

GLASSTONE et HICKLING (7) parmi divers auteurs ont étudié l'influence des facteurs expérimentaux sur le rendement de la réaction de KOLBE. Ils ont constaté qu'en solution aqueuse la réaction se produit uniquement avec des électrodes de platine ou d'iridium ; des électrodes de palladium, d'or, de platine platiné, de graphite ou de nickel donnent uniquement un dégagement d'oxygène. De même en solution alcoolique, où le choix du matériau anodique est moins critique qu'en solution aqueuse, les rendements les plus élevés ont été obtenus avec des électrodes de platine. IL apparait donc que la nature de l'électrode joue un rôle déterminant dans le mécanisme réactionnel.

I.2 - Influence du potentiel anodique.

Il faut imposer à l'électrode une très forte densité de courant pour que la réaction de KOLBE ait lieu. L'étude des courbes de polarisation obtenues avec une électrode de platine a montré que ces courbes présentent un point d'inflexion, plus ou moins marqué selon la nature de l'ion carboxylate électrolysé, et que la réaction démarre seulement lorsque le potentiel anodique est supérieur au potentiel de ce point d'inflexion (8). Si le potentiel est inférieur à ce potentiel critique le principal produit obtenu en solution aqueuse est de l'oxygène auquel il faut ajouter un peu d'alcool formé suivant la réaction d'HOFER-MOEST. Ce potentiel critique est donc une grandeur caractéristique de la réaction de KOLBE mais il ne semble pas que sa valeur soit reliée à la structure de l'acide électrolysé. Il y a lieu de noter que cette valeur, qui est voisine de 2,0 V/ECS, est très supérieure, même en milieu acide, au potentiel d'oxydation de l'eau sur le platine.

1.3 - Influence de la structure de l'acide.

Les résultats obtenus pour différentes structures d'acide ne peuvent être comparés qu'au point de vue rendement en produit de KOLBE, c'est-à-dire en hydrocarbure RR. Même dans ce cas les comparaisons sont difficiles, car les électrolyses citées dans la littérature ont été très souvent menées dans des conditions expérimentales différentes, la concentration en ions carboxylate jouant notamment un rôle important.

Disons simplement que pour les acides à chaine carbonée saturée linéaire le rendement de la réaction de KOLBE est compris entre 60 et 95 %. Il est d'autant plus élevé que la chaine est longue (exception faite pour l'acide acétique) mais d'autant plus faible que des chaines latérales sont voisines du groupe carboxyle (2). Pour les acides substitués les rendements sont fonction de la nature du substituant et de sa position par rapport au groupe carboxyle ; d'une manière générale les acides α -halogénés ou non saturés en α,β ne donnent pas de produits de KOLBE (hydrocarbure RR).

I.4 - Influence du solvant.

A l'origine l'eau fut le solvant généralement utilisé pour la réaction de KOLBE, mais pour des questions de solubilité les solvants alcooliques lui furent préférés par la suite. Actuellement, on utilise le plus souvent du méthanol auquel on ajoute parfois un peu d'eau pour diminuer la résistance électrique de la solution.

Divers auteurs se sont intéressés également à d'autres milieux organiques, tels l'acétonitrile (9 - 12), le diméthylformamide (13,14), les acides organiques anhydres et leurs dérivés halogénés (15 - 18,11), mais ces solvants ne se sont pas révélés plus avantageux.

I.5 - Influences diverses.

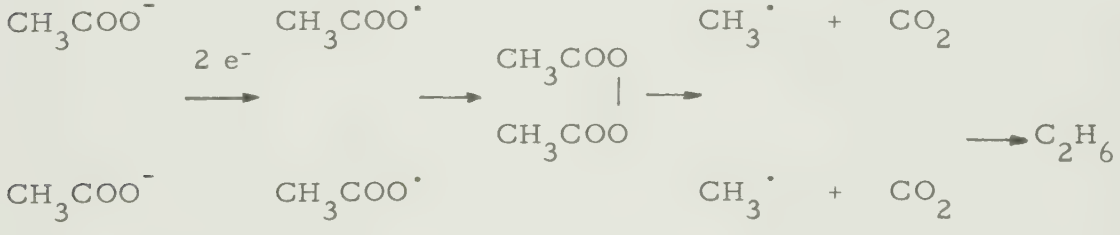
A ces conditions expérimentales critiques il convient d'en mentionner quelques autres de moindre importance telles que la température, le pH, le choix du cation (4,5). En général il est préférable d'opérer à température ordinaire, en milieu neutre ou faiblement acide, avec un cation alcalin et en l'absence d'ions étrangers à la réaction. Nous reviendrons plus en détail par la suite sur ces différents points.

II. - PRINCIPALES THEORIES

Plusieurs théories ont été proposées pour rendre compte du mécanisme de la réaction de KOLBE ; nous allons rappeler quelles sont les principales.

II.1 - Théorie du peroxyde.

Cette théorie, proposée par SCHALL (19) et développée par FICHTER (20) dans le cas des ions acétate, avance que les radicaux carboxylate formés à l'électrode réagissent pour donner un peroxyde qui se décompose ensuite en radicaux méthyle selon le schéma :



par analogie avec la décomposition thermique des peroxydes.

Cette théorie a été abandonnée. On sait, en effet, que les peroxydes se décomposent relativement lentement en solution ; or, les quantités facilement décelables qui auraient dû être présentes n'ont pas été trouvées. Par ailleurs, les conditions de la décomposition thermique et celles des réactions électrochimiques sont trop différentes pour pouvoir être comparées. Il a été seulement

retenu de cette théorie la participation éventuelle d'un radical libre alcoyle.

II.2 - Théorie de l'eau oxygénée.

GLASSTONE et HICKLING (21,22) ont suggéré la formation de radicaux $OH^{\cdot}$ par oxydation anodique des ions hydroxyle du solvant. Selon ces auteurs ces radicaux par dimérisation donnent de l'eau oxygénée ou réagissent avec l'ion carboxylate pour le transformer en radical. Ensuite il y a dimérisation des radicaux pour donner un peroxyde et aboutir au produit de KOLBE et au gaz carbonique.

$$OH^- \longrightarrow OH^{\cdot} + e^-$$

$$2\ OH^{\cdot} \longrightarrow H_2O_2$$

$$2\ CH_3COO^- + H_2O_2 \longrightarrow 2\ CH_3COO^{\cdot} + 2\ OH^-$$

$$2\ CH_3COO^{\cdot} \longrightarrow (CH_3COO)_2 \longrightarrow C_2H_6 + 2\ CO_2$$

Cette théorie a été abandonnée également pour les raisons principales suivantes : l'addition d'eau oxygénée à une solution d'acétate ne donne que des traces d'hydrocarbure et les tentatives de mise en évidence d'eau oxygénée au cours de l'électrolyse ont échoué. De plus la présence de molécules d'eau est requise dans ce mécanisme alors que la cinétique de la réaction en milieu anhydre est, du point de vue électrochimique, semblable à celle de la réaction en milieu aqueux (23).

II.3 - Théorie radicalaire.

Cette théorie, proposée à l'origine par CRUM-BROWN et WALKER (24), avance que la décharge de l'ion carboxylate sur l'électrode est monoélectronique et conduit à la formation du radical alcoyle après décarboxylation du radical carboxylate suivant :

$$RCOO^- \longrightarrow RCOO^\cdot + e^-$$

$$RCOO^\cdot \longrightarrow R^\cdot + CO_2$$

le radical alcoyle formé donnant ensuite des produits de dimérisation (ou de dismutation).

$$R^\cdot + R^\cdot \longrightarrow RR$$

Cette théorie a été complétée plus récemment (12,25) par une étape supplémentaire suivant laquelle, à la suite d'un nouvel échange électronique, un ion carbonium est créé à partir du radical alcoyle suivant :

$$R^\cdot \longrightarrow R^+ + e^-$$

pour réagir ensuite sur les substances nucléophiles en solution.

III - PROBLEMES à RESOUDRE

III.1 - Situation actuelle.

Il est actuellement admis que la théorie radicalaire représente de la meilleure façon le mécanisme de la réaction de KOLBE mais de nombreux points importants de ce mécanisme restent encore inexpliqués.

D'une part aucune explication satisfaisante n'a été donnée au fait que la réaction de KOLBE en solution aqueuse se produit de préférence à la réaction de formation de l'oxygène lorsqu'on utilise des électrodes de platine à des potentiels anodiques élevés.

D'autre part, deux théories s'opposent pour expliquer le comportement des intermédiaires réactionnels sur l'électrode de platine. L'une, présentée par EBERSON (26), suppose que les radicaux d'origine électrolytique sont libres, de la même façon que des radicaux créés en solution homogène, tandis que l'autre, présentée par CONWAY (23), affirme que ces radicaux sont adsorbés sur l'électrode.

Nous pensons que ces problèmes n'ont pas été résolus principalement parce qu'ils ont été étudiés tantôt sous l'aspect de la cinétique électrochimique, c'est-à-dire au niveau de l'électrode, tantôt sous l'aspect de l'électrosynthèse, c'est-à-dire au niveau des espèces en solution, mais rarement sous les deux à la fois. Depuis quelques années une attention plus grande est portée d'une façon générale aux phénomènes se produisant à l'interface métal-solution, c'est-à-dire dans l'espace compris entre le métal de l'électrode et la double couche. On reconnait maintenant qu'il y a lieu d'étudier de façon très complète la nature et l'état de surface de l'électrode, les profils de concentration des atomes près de la surface des métaux, l'existence d'intermédiaires réactionnels et de films adsorbés à la surface des électrodes et leur degré d'adsorption, avant de pouvoir avancer des mécanismes qui ne soient pas uniquement la représentation simplifiée d'une succession de réactions probables.

Aussi dans ce travail nous avons essayé d'associer étroitement l'étude électrochimique des phénomènes à l'électrode (étude de l'adsorption, rôle de la nature du métal de l'électrode) à l'étude chimique de la réaction (analyse des produits formés, étude du comportement des intermédiaires réactionnels).

Avant de présenter nos résultats nous rappellerons les principaux travaux qui ont été publiés dans ces domaines ainsi que les méthodes expérimentales les plus récentes d'étude des surfaces d'électrodes (chapitre II).

III.2 - Inhibition de la formation d'oxygène au cours de l'électrolyse en solution aqueuse.

L'eau possède un domaine d'électroactivité assez restreint et il n'est théoriquement pas possible d'y réaliser des oxydations très énergiques. En effet, le domaine d'électroactivité théorique des solutions aqueuses, qui est de 1,23 V quel que soit le pH (27), est limité en réduction par la décharge du proton, et en oxydation par la décharge des ions OH^- ou de la molécule d'eau avec dégagement d'oxygène :

Milieu neutre ou acide :

$$H_2O \longrightarrow O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^-$$

Milieu basique :

$$4\,OH^- \longrightarrow 2\,H_2O + O_2 + 4\,e^-$$

Il est possible pourtant d'atteindre des potentiels beaucoup plus élevés en utilisant les phénomènes de surtension aux électrodes. Ainsi avec des électrodes de platine poli ou d'iridium le système de l'eau possède les plus fortes surtensions et on peut dépasser de 500 mV les limites du domaine théorique, sans noter d'oxydation du solvant.

La réaction de KOLBE se produit cependant à des potentiels anodiques supérieurs au potentiel d'oxydation de l'eau sans qu'on observe un dégagement d'oxygène.

DICKINSON et WYNNE-JONES (8), qui ont été les premiers à étudier le mécanisme de la réaction de KOLBE par les courbes de polarisation (courbes intensité-potentiel, courbes de décharge galvanostatique) ont expliqué le phénomène par l'adsorption sur l'électrode de radicaux carboxylate. D'après ces auteurs, à des potentiels inférieurs au potentiel critique, seule l'oxydation du solvant intervient comme processus électrochimique à l'anode. Les ions carboxylate en se déchargeant créent des radicaux carboxylate qui restent adsorbés sur l'électrode. Cette concentration croissant avec le potentiel finit par atteindre une valeur critique, correspondant au début de la réaction de KOLBE, à partir de laquelle tous les sites réactionnels sont occupés, ce qui a pour conséquence d'empêcher la décharge des ions hydroxyle. La rencontre de deux radicaux carboxylate sur un même site provoquant une instabilité, il en résulte une dimérisation des radicaux alcoyle après décarboxylation.

Le fait qu'avec une électrode d'or la formation d'oxygène n'est pas inhibée est expliqué par une différence entre les vitesses de décharge des ions hydroxyle sur l'or et sur le platine, la décharge étant beaucoup plus rapide sur l'or.

CONWAY et DZIECIUCH (18) ont étudié presque simultanément le mécanisme de la réaction de KOLBE, soit dans des milieux aqueux, soit dans des milieux totalement anhydres, en s'attachant surtout à l'analyse de la cinétique électrochimique. Ils ont opéré principalement sur des solutions d'ions acétate, comme DICKINSON et WYNNE-JONES, et sur des solutions d'ions trifluoroacétate, ces systèmes possédant l'avantage de présenter peu de réactions secondaires parasites.

Ces auteurs ont présenté une analyse à la fois expérimentale et théorique des différents chemins élémentaires possibles dans la réaction de KOLBE, discutant notamment de la relation éventuelle existant entre la valeur des pentes de TAFEL, mesurées sur les courbes de polarisation, et la présence d'intermédiaires adsorbés sur l'électrode.

Rappelons que lorsqu'on porte le potentiel en fonction du logarithme de la densité de courant on obtient habituellement une partie linéaire dont la pente b est appelée pente de TAFEL. La pente de TAFEL, $b = dV/d\ (\log i)$, peut caractériser le mécanisme réactionnel et en particulier la position et la nature de l'étape déterminante dans une suite de réactions. Cependant plusieurs mécanismes peuvent conduire à des valeurs identiques de la pente de TAFEL, particulièrement lorsque le recouvrement sur l'électrode est partiel. C'est pourquoi la pente de TAFEL est un paramètre important, mais non suffisant, dans la recherche des mécanismes des réactions électrochimiques.

Dans le cas de la réaction de KOLBE il a été constaté que la valeur de la pente de TAFEL a une valeur voisine de 120 mV au dessous du potentiel critique et une valeur très supérieure au dessus.

VIJH et CONWAY (3) ont expliqué cette particularité par la présence sur l'électrode d'une couche d'intermédiaires radicalaires co-adsorbés directement sur le platine avec un film d'oxygène. Cette couche serait responsable d'après ces auteurs de l'abaissement de la vitesse de la réaction de dégagement de

l'oxygène, par suite d'une modification de la différence de potentiel entre l'électrode et la solution.

Sur des systèmes analogues FLEISCHMANN, MANSFIELD et WYNNE - JONES (28) ont montré en utilisant des techniques impulsionnelles que la réaction de KOLBE se produit après que des conditions critiques aient été réalisées à la surface de l'électrode. Ils ont expliqué l'existence de la zone de transition qui précède la réaction par la formation d'une couche d'oxyde sur le platine de préférence à l'adsorption d'espèces radicalaires. Cette hypothèse semble actuellement difficile à défendre car VIJH et CONWAY (3) ont montré que la réaction de KOLBE se produit fort bien et même parfois mieux dans des milieux totalement anhydres où n'existe aucun film d'oxyde sur l'électrode.

Une série d'études effectuées par FIOSHIN et coll. (29) ont montré également, par l'analyse des courbes intensité-potentiel et capacité différentielle-potentiel, que la présence de substances inhibitrices sur l'électrode arrête la réaction d'oxydation de l'eau. D'après ces auteurs la cinétique de la réaction de formation de l'oxygène serait modifiée par l'adsorption d'ions carboxylate sur l'électrode.

III.3 - Nature et comportement des intermédiaires réactionnels.

Nous avons signalé en présentant la théorie du mécanisme radicalaire que des radicaux et des ions carbonium peuvent exister en tant qu'intermédiaires au cours de l'oxydation anodique des ions carboxylate. Si l'existence des intermédiaires de type carbonium semble maintenant communément admise il n'en reste pas moins que leur mode de formation fait encore l'objet de discussions.

EBERSON (4) a passé en revue les différentes méthodes qui ont été utilisées pour mettre en évidence de façon chimique l'existence des intermédiaires produits à l'électrode au cours de la réaction de KOLBE et il a essayé également de montrer que ces espèces se comportent de façon identique aux espèces semblables créées de façon homogène en solution.

Nous allons rappeler brièvement quelques uns des travaux qui ont été effectués dans ce domaine.

a - Mise en évidence de radicaux

La formation d'un hydrocarbure du type RR à partir de l'oxydation anodique de l'ion $RCOO^-$ fut longtemps le seul élément utilisé pour soutenir l'existence d'intermédiaires radicalaires au cours de la réaction de KOLBE. D'autres réactions furent présentées par la suite pour caractériser les radicaux par voie chimique. Les plus connues sont les réactions de dimérisation additive et les réactions d'initiation de polymérisation.

- Dimérisation additive.

Un des moyens qui permettent de caractériser la présence d'un intermédiaire réactionnel de type radicalaire est celui qui consiste à le piéger en solution homogène par un diène conjugué, à condition évidemment que sa vitesse d'addition sur le diène soit plus élevée que sa vitesse de disparition.

Cette méthode a été utilisée simultanément par LINDSEY et PETERSON (30) d'une part et par SMITH et GILDE (31) d'autre part. Ces auteurs ont montré, dans le cas de l'électrolyse des ions acétate en présence de butadiène dans une solution méthanolique, que le radical méthyle $R^\cdot$ créé à l'électrode s'additionne au diène M pour donner un nouveau radical $RM^\cdot$ qui peut dimériser ou additionner un second radical suivant :

$$RM^\cdot + RM^\cdot \longrightarrow RMMR$$

$$RM^\cdot + R^\cdot \longrightarrow RMR$$

A ces produits, des mélanges compliqués d'acétate ou d'éthers furent signalés mais non séparés.

La formation de dérivés de configuration trans dans le cas du butadiène a poussé SMITH et GILDE à étendre l'étude à l'électrolyse en présence

d'isoprène. Ayant obtenu alors des produits de configuration cis, ils ont conclu à la stéréospécificité de la réaction d'addition du radical sur le diène.

- Initiation de la polymérisation.

En effectuant l'électrolyse d'ions acétate en présence de styrène (32), d'acrylonitrile, d'acétate de vinyle, de méthacrylate de méthyle ou d'acide acrylique (33), de faibles quantités de polymères ont été isolées dans le compartiment anodique de la cellule. Dans le cas de l'acétate de vinyle l'emploi d'acétate de potassium marqué au carbone 14 a conduit à des polymères radioactifs.

Il fut conclu de ces résultats que les radicaux méthyle ou acétate créés à l'anode avaient servi d'initiateurs de polymérisation, faisant ainsi la preuve de leur existence comme intermédiaires dans l'oxydation anodique de l'ion acétate.

b - Mise en évidence d'ions carbonium

WALLING (34) fut le premier à émettre l'hypothèse que des ions carbonium pourraient être produits à partir de radicaux créés anodiquement à la suite d'un nouveau transfert électronique. Cette hypothèse fut reprise par la suite pour tenter d'expliquer la formation des produits secondaires de la réaction de KOLBE tels les alcools, les éthers ou les esters.

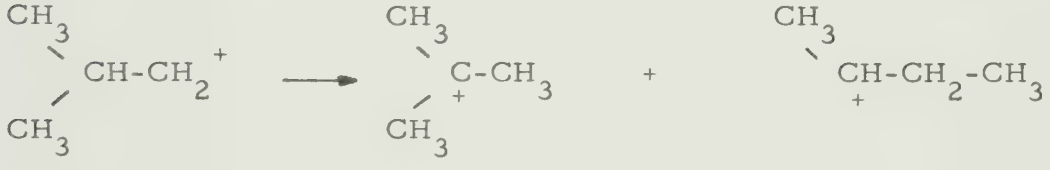
L'argument majeur qui a été proposé pour appuyer cette hypothèse est le suivant :

Dans tous les cas où les produits secondaires (alcools, éthers, esters) présentent un réarrangement de la molécule, le produit de dimérisation RR ne subit pas de réarrangement.

Nous l'avons nous-mêmes vérifié en effectuant après FICHTER (35) l'électrolyse de l'acide isovalérique en solution aqueuse (électrolyse à intensité

controlée : i = 40 mA/cm^2 ; anode : platine ; électrolyte : potasse). Après avoir récupéré et analysé les produits insolubles dans la phase aqueuse, nous avons caractérisé du diméthyl-2,5 hexane (48 %), de l'isovalérate de tertiobutyle (17 %), de l'isovalérate de sec-butyle (22 %), ainsi qu'une faible quantité de diisobutyle peroxyde (12 %). Nous n'avons pas trouvé par contre d'isovalérate d'isobutyle. Ce résultat confirme l'existence de deux mécanismes simultanés : le premier radicalaire conduit uniquement au dimère de KOLBE et aux produits d'oxydation chimique du radical alcoyle ; le second donne naissance à des produits transposés relevant d'un mécanisme ion carbonium.

La formation des esters ne peut résulter en effet que de la réaction de l'ion isovalérate sur les ions transposés du groupement isobutyle :



car un mécanisme entièrement radicalaire aurait conduit aux hydrocarbures transposés correspondants.

Des réactions analogues ont été effectuées par de nombreux auteurs ; citons ainsi BREEDERVELD et KOOYMAN (36) qui ont étudié les réarrangements produits au cours de l'électrolyse mixte de l'acide phényl - 3 isovalérique et de l'acide acétique dans le méthanol.

Il est donc apparu que des mécanismes à la fois radicalaire et ionique peuvent se produire simultanément sur l'électrode ou à son voisinage et qu'on peut favoriser l'un ou l'autre des mécanismes en modifiant les conditions expérimentales. Ainsi la réaction radicalaire se produit de préférence sur platine, à des potentiels anodiques élevés, dans des solvants alcooliques, en milieu neutre ou acide, tandis que la réaction ionique est favorisée par une anode de graphite, en

milieu alcalin et en présence d'ions étrangers à la réaction. Les conditions du mécanisme radicalaire sont celles de la réaction de KOLBE proprement dite tandis que celles du mécanisme ionique se rapportent à la réaction dite d'HOFER-MOEST.

EBERSON (26) a avancé une théorie suivant laquelle, dans les conditions de la réaction de KOLBE, la structure du radical intermédiaire créé sur l'électrode dirigerait également le mécanisme vers une étape soit radicalaire, soit ionique. Le processus de dimérisation s'effectuant préférentiellement avec des radicaux résistant à une oxydation ultérieure, EBERSON a chiffré cette tendance à l'aide des potentiels d'ionisation. Les radicaux ayant un potentiel d'ionisation élevé (> 8 eV) résisteraient à l'oxydation et conduiraient à des réactions de dimérisation, tandis que les radicaux ayant un potentiel d'ionisation faible conduiraient à des réactions ioniques. CONWAY (3) a réfuté cette évaluation en arguant du fait que les énergies d'adsorption des radicaux sur l'électrode ne sont pas connues.

Un des problèmes qui n'a pas été résolu concernant les intermédiaires radicalaires de la réaction de KOLBE est celui de savoir si les radicaux sont adsorbés sur l'électrode ou si au contraire ils sont véritablement libres et susceptibles par conséquent de passer en solution.

Deux hypothèses contradictoires ont été proposées dans ce domaine.

EBERSON (37) a avancé que la décharge de l'ion carboxylate conduit à la formation du radical libre sans étape intermédiaire d'adsorption, suivant ce schéma:

$$RCOO^- \longrightarrow R \ldots CO_2 \ldots e^- \text{ (anode)} \longrightarrow R^\cdot + CO_2 + e^-$$

s'appuyant notamment sur le fait qu'à partir d'un acide optiquement actif on obtient un produit de couplage RR inactif. L'inversion produite au cours de la réaction serait, d'après cet auteur, incompatible avec un phénomène d'adsorption.

CONWAY (3) au contraire a maintenu que la dimérisation est produite entièrement par l'intermédiaire de radicaux carboxylate et alcoyle adsorbés. Il estime qu'un radical optiquement actif peut voir modifier sa configuration sans être à aucun moment complétement libre, compte tenu des faibles barrières énergétiques d'inversion de radicaux trigonaux.

CONCLUSION

Il apparait d'après les résultats des différentes études qui ont été effectuées sur le problème de l'inhibition de la formation d'oxygène au cours de la réaction de KOLBE en milieu aqueux que les méthodes électrochimiques utilisées, tout en permettant une bonne approche du phénomène, ne soient pas en mesure de l'expliquer complétement. C'est pourquoi nous avons cherché à compléter ces résultats par l'utilisation de techniques nouvelles d'étude in situ des surfaces d'électrodes (chapitres II et III).

En ce qui concerne le problème des intermédiaires réactionnels, nous pensons qu'il est moins important de savoir si les espèces radicalaires sont ou non adsorbées sur l'électrode que de connaitre comment leur stabilité ou leur réactivité peut être modifiée par la présence sur l'électrode d'espèces étrangères (molécules ou ions) qui déterminent en fin de compte l'issue de la réaction . Nous avons donc examiné le problème de l'adsorption des espèces intermédiaires sur l'électrode en montrant l'influence des conditions expérimentales, et notamment du matériau anodique, sur leur évolution vers des réactions radicalaires ou ioniques (chapitre IV).

CHAPITRE II

METHODES RECENTES d'ETUDE des SURFACES d'ELECTRODES

- INTRODUCTION

- I. METHODES et AVANTAGES COMPARES

  - I.1 Contraste interférentiel et interférométrie polarisée.

  - I.2. Ellipsométrie.

  - 1.3. Spectroscopie à réflexion interne et réflexion infrarouge multiple.

  - I.4. Microscopie électronique à balayage.

  - I.5. Polaromicrotribométrie.

- II. APPLICATION des METHODES OPTIQUES à la REACTION de KOLBE

INTRODUCTION

Durant ces dernières années des méthodes nouvelles d'étude des surfaces ont fait leur apparition ; elles ont été favorablement accueillies en électrochimie pour l'analyse des phénomènes à l'interface électrode-solution ou pour suivre les variations possibles de structure de l'électrode au cours même de l'électrolyse.

Les méthodes les plus utilisées actuellement s'appuient sur l'analyse des phénomènes optiques. BOCKRIS, DAMJANOVIC et O'GRADY ont présenté récemment (38) certaines de ces méthodes ; nous allons les citer et comparer rapidement les avantages et les inconvénients les plus évidents qu'elles présentent.

Nous présenterons également une méthode mécanique nouvelle d'étude des surfaces que nous avons développée dans notre laboratoire, la méthode polaromicrotribométrique, dont le principe repose sur la mesure du coefficient de frottement sur l'électrode au cours de l'électrolyse.

I. METHODES et AVANTAGES COMPARES

I.1 Contraste interférentiel et interférométrie polarisée.

La technique du contraste de phase différentielle, utilisant l'optique NOMARSKY, convient bien pour l'observation de la croissance de cristaux au cours de la déposition métallique ou de leur comportement au cours de la dissolution. La mesure de l'élévation de reliefs sur l'électrode est obtenue avec une précision de l'ordre de 30 Å pour le contraste interférentiel et de 200 Å pour l'interférométrie polarisée.

Le principe du contraste interférentiel NORMARSKY est le suivant :

Un rayon de lumière polarisée est incident de façon normale à un prisme de WOLLASTON de façon que son plan de polarisation soit incliné à 45° sur les deux axes du prisme. Le prisme de WOLLASTON présente deux caractéristiques :

- premièrement, il fragmente le rayon incident en deux rayons dont les plans de polarisation sont perpendiculaires (figure 1). Les vitesses de propagation de ces deux rayons sont différentes dans chacun des deux coins du prisme ce qui introduit entre eux des différences de phase. Dans le coin 1 le rayon polarisé dans le plan de la figure se déplace plus vite que l'autre rayon qui lui est perpendiculaire ; il est donc en retard de phase sur le second rayon lorsqu'il quitte le coin. Dans le coin 2 le premier rayon se déplaçant plus lentement que le second se trouve en avance de phase. Au point médian où l'épaisseur des deux coins est la même les deux rayons sont en similitude de phase.

- secondement, alors que les deux rayons ont la même direction de propagation dans le coin 1, après la réfraction correspondant à leur entrée dans le coin 2 ils se déplacent dans deux directions différentes ce qui fait que deux rayons vont frapper la surface examinée en A et A'. Après réflexion sur la surface les deux rayons passent de nouveau à travers le prisme puis à travers l'analyseur P' qui est orienté de façon à annuler la lumière polarisée par P dans le cas où aucun déplacement du plan de polarisation ne serait produit. Lorsque le prisme est ajusté de façon que les chemins optiques des deux rayons soient les mêmes, il n'y a pas de différence de phase entre les deux rayons. C'est ce qui se produit lorsque les deux rayons après réflexion sur la surface examinée rentrent dans le prisme à la même distance du point médian mais de part et d'autre. Dans ce cas le plan de polarisation des rayons combinés n'est pas modifié et le faisceau est éteint par l'analyseur. Si cependant la surface en A' est élevée par rapport à A un rayon est en retard de phase sur l'autre et à la sortie du prisme le rayon résultant n'est plus polarisé à 45° et par conséquent n'est plus complétement

éteint par l'analyseur. L'objet A' est alors visible.

Des franges parallèles, également espacées apparaissent dans l'image ; si A' n'est pas au même niveau que A la frange en ce point sera déplacée .

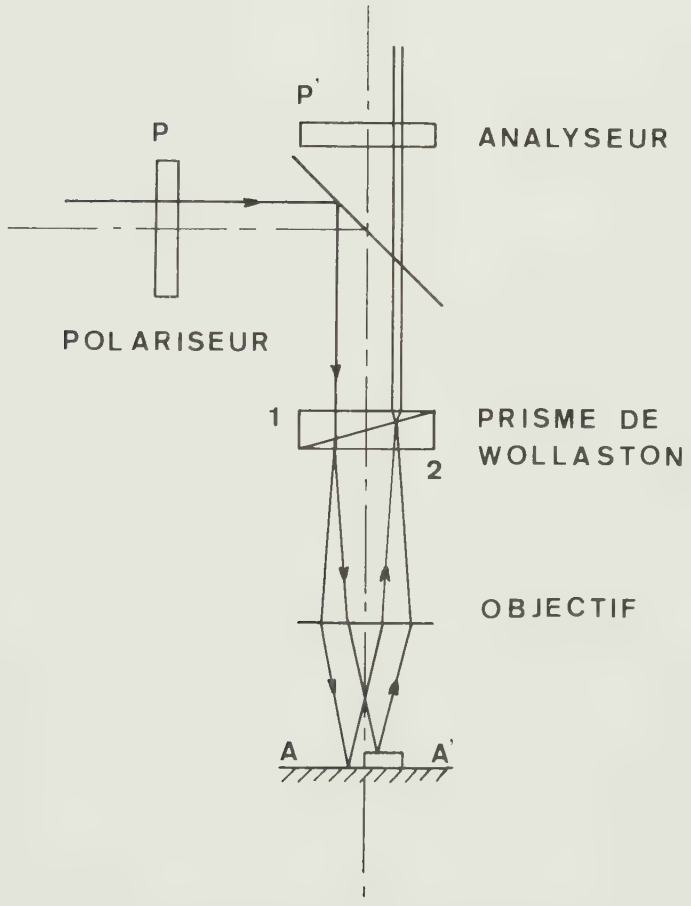


Figure 1 - Schéma de principe de l'optique NOMARSKI

A partir de ce déplacement de la frange on peut mesurer la différence de niveau entre A et A'.

Le principal inconvénient de la méthode est de ne pas donner d'informations sur la nature du film examiné. De plus l'observation est limitée aux films en relief.

I.2 Ellipsométrie.

L'ellipsométrie utilise le changement de phase et la réduction d'amplitude, résultant de la réflexion sur une surface plane, d'un faisceau de lumière polarisée pour déterminer l'épaisseur d'un film sur l'électrode ainsi que ses propriétés optiques et électroniques.

Nous allons rappeler brièvement le principe de la méthode sans développer les équations théoriques qui ont déjà été présentées dans diverses publications (38 , 40).

Lorsqu'une lumière monochromatique polarisée rectilignement se réfléchit sur une surface métallique la lumière réfléchie se trouve polarisée elliptiquement (figure 2). Cette lumière polarisée est caractérisée par son vecteur électrique oscillant perpendiculaire à la direction de propagation. Si ce vecteur est fragmenté en deux composantes normales l'état de polarisation peut être caractérisé par le rapport d'amplitude et la différence de phase des deux composantes. Avec l'ellipsomètre on mesure le changement de phase $\bar{\Delta}$ et l'azimuth de l'ellipse $\bar{\Psi}$.

Si on fait réfléchir une lumière polarisée rectilignement sur une surface métallique recouverte d'un film mince, la lumière réfléchie est polarisée elliptiquement mais les paramètres Δ et Ψ qui la caractérisent sont différents de $\bar{\Delta}$ et $\bar{\Psi}$. Ces paramètres dépendent à la fois de la longueur d'onde, de l'angle d'incidence, de l'indice de réfraction du milieu, des constantes optiques de la surface réfléchissante, des constantes optiques et de l'épaisseur du film à la surface du métal. De la mesure de Δ et Ψ on peut déduire l'épaisseur et l'indice du film superficiel.

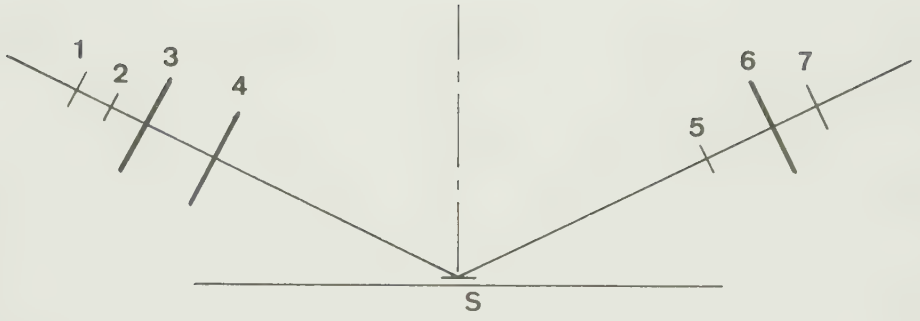


Figure 2 - Représentation schématique de l'ellipsomètre : 1, source de lumière monochromatique ; 2, collimateur ; 3, polariseur ; 4, compensateur ; 5, filtre ; 6, analyseur ; 7, photomultiplicateur ; S, surface analysée.

Les avantages de la méthode ellipsométrique sont de fournir des informations sur les propriétés du film et ses variations d'épaisseur in situ avec un temps de réponse de l'ordre de la milliseconde. Par ailleurs, elle peut s'employer pour l'étude de l'adsorption de molécules ou d'ions et pas uniquement de films. Des résultats récents (39) font état de mesures de variations d'épaisseur inférieures à 5 Å (couche monomoléculaire).

Les inconvénients de la méthode sont de plusieurs ordres. La variation des "constantes" optiques durant la croissance du film nécessite l'emploi d'un ordinateur pour le traitement très complexe des résultats.

L'analyse devient difficile sinon impossible lorsqu'il se produit des phénomènes de dissolution ou d'altération de la surface métallique avant la formation du film que l'on désire étudier.

Les résultats restent souvent entachés d'une certaine ambiguité.

I.3 Spectroscopie à réflexion interne (IRS) et réflexion infrarouge multiple.

Lorsqu'il s'agit d'identifier des espèces adsorbées sur une surface métallique et non plus seulement de déterminer le mécanisme de l'adsorption, les méthodes permettant d'enregistrer des spectres infrarouges des films formés conviennent mieux. Plusieurs procédés ont été développés qui utilisent la réflexion multiple sur la surface à étudier d'un faisceau lumineux de longueur d'onde prise dans l'infrarouge. Le spectre d'absorption obtenu par réflexion est pratiquement équivalent alors à un spectre obtenu par transmission. Dans certains cas l'épaisseur du film peut être mesurée à partir de l'intensité des bandes d'absorption (sensibilité 5 Å).

Ces méthodes présentent l'inconvénient d'être d'un emploi difficile en milieu aqueux ou en milieu organique fortement absorbant. De plus l'IRS est délicate à réaliser sur le plan technique ce qui explique que son emploi est encore peu courant en électrochimie où elle serait très utile pour déceler la présence d'espèces intermédiaires sur l'électrode.

Il faut en effet utiliser des solides transparents aux infrarouges, ce qui n'est pas réalisable dans le cas d'un métal massif mais seulement avec un film métallique très fin déposé sur une surface optiquement transparente. Par ailleurs, la difficulté essentielle étant d'obtenir une sensibilité suffisante pour enregistrer

des spectres à partir de couches très minces, il est nécessaire de faire réfléchir plusieurs fois le faisceau lumineux sur la surface examinée (avec des dispositifs analogues à celui montré sur la figure 3) ce qui se traduit par des pertes d'énergie lumineuse importantes .

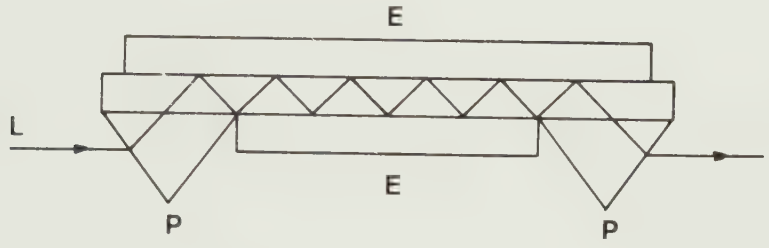


Figure 3 - Type de dispositif à réflexion multiple : E, échantillon ; P, prisme ; L, faisceau lumineux.

I.4 Microscopie électronique à balayage.

Durant ces dernières années la microscopie électronique à balayage a connu un développement important ; elle constitue maintenant un outil d'appoint très appréciable pour l'étude des surfaces d'électrodes en association avec les méthodes électrochimiques.

Le principe de l'appareil est le suivant :

Un faisceau d'électrons est émis par un filament de tungstène chauffé dans le vide, puis accéléré par une tension élevée (1 à 30 kV) et focalisé sur la surface à examiner à l'aide de lentilles électromagnétiques (figure 4). Un dispositif permet de balayer sur l'échantillon une aire carrée de surface réglable et de moduler le spot d'un oscillographe cathodique en balayage synchrone avec un signal lié à la détection d'une émission de l'échantillon. Il y a à la surface de l'échantillon rétrodiffusion d'électrons primaires, émission d'électrons secondaires, émission de rayons X et cathodo-luminescence.

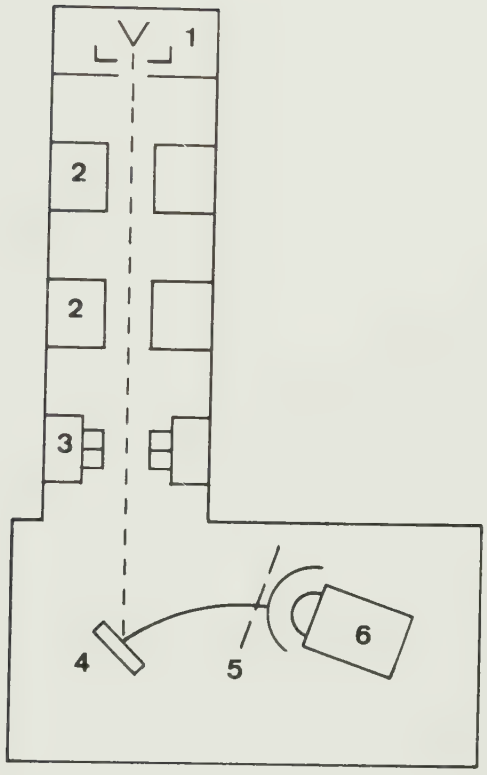


Figure 4 - Schéma de principe du microscope électronique à balayage : 1, Canon à électrons ; 2, Condenseur magnétique ; 3, objectif magnétique à balayage ; 4, Echantillon ; 5, Collecteur d'électrons ; 6, Photomultiplicateur.

Le signal d'émission d'électrons secondaires est celui qui est utilisé principalement pour avoir une image donnant une vue topographique de l'échantillon. La détection s'effectue à l'aide d'un scintillateur-photomultiplicateur, porté à 10 kV, placé derrière une grille dans une cage de Faraday polarisée à + 200 V et située sous le niveau de l'échantillon. Les électrons secondaires dont l'énergie est faible (10 à 50 eV) sont attirés par ce détecteur et après accélération dans celui-ci excitent le scintillateur. Les électrons rétrodiffusés d'énergie élevée (voisine de celle des électrons incidents, 1 à 30 kV) ont des trajectoires plus rectilignes ce qui fait que très peu d'entre eux pénètrent dans ce détecteur. La résolution dans ce cas est de l'ordre de 100 Å.

Il est possible également d'analyser le spectre d'énergie de l'émission de rayons X; on détermine par ce moyen la nature de certains éléments se trouvant sur la surface de l'électrode ou à son voisinage.

Les avantages de cette technique sont multiples. En premier lieu la surface de l'échantillon apparait en relief avec une profondeur de champ de l'ordre de 10 μ, ce que ne donne pas la microscopie optique, et le grossissement peut varier entre 20 et 70.000 environ avec une bonne résolution. On recueille de plus de nombreuses informations sur la nature du film tant par l'examen de son aspect que par l'analyse de l'émission de rayons X.

Les inconvénients de la méthode pour l'étude des surfaces d'électrodes sont d'une part que l'observation n'a pas lieu in situ et d'autre part qu'il n'est pas possible de mesurer l'épaisseur des couches formées sur la surface.

I.5 Polaromicrotribométrie.

Pour résoudre le problème de l'inhibition du dégagement d'oxygène au cours de la réaction de KOLBE en solution aqueuse, nous avons cherché à obtenir des renseignements sur la présence effective d'un film adsorbé sur l'électrode de platine en utilisant simultanément aux méthodes électriques classiques une

méthode mécanique d'étude des surfaces métalliques.

Nous avons employé pour cela la méthode dite de polaromicrotribométrie mise au point par notre laboratoire en collaboration avec le Laboratoire du Centre Technique d'Analyse des Surfaces de Frottement du C.N.R.S.

a - principe de la méthode.

Les travaux de ZISMAN (41) ont montré l'intérêt qui s'attache à la détermination des propriétés mécaniques des couches mono et polymoléculaires adsorbées sur un métal et notamment de leur résistance à l'usure par frottement contre un corps neutre, c'est-à-dire non susceptible de réagir chimiquement avec elles.

A chaque espèce chimique adsorbée correspond une résistance au frottement qui est liée à la structure et à la polarité de la molécule. En mesurant in situ la résistance au frottement des couches qui se forment au cours d'une réaction électrochimique sur l'électrode on peut donc espérer déceler tout changement survenant dans leur composition.

Les deux lois expérimentales qui gouvernent les phénomènes de frottement entre deux solides au contact sont très anciennes et relativement simples.

La première énonce que le frottement est indépendant de la surface des solides et la seconde que la force de frottement F est proportionnelle à la charge normale W entre les surfaces ce qui signifie que le rapport F/W, qui est appelé coefficient de frottement, est constant.

Il y a lieu de distinguer le frottement statique, qui est la force requise pour amorcer le glissement d'une surface sur l'autre, et le frottement dynamique qui est la force requise pour maintenir ce glissement.

BOWDEN et TABOR (42) ont développé une théorie du frottement qui fait appel aux phénomènes d'adhésion. A partir de l'idée communément admise que deux surfaces en contact sont liées par de très petites aspérités, ces auteurs ont avancé qu'une déformation plastique se produit sur les sommets de ces aspérités. La surface réelle de contact A est donnée par l'expression simple $A = W/p$, où W est la charge et p la pression du solide. Le frottement provoqué par l'adhésion en ces points représente la force nécessaire pour rompre ces liaisons, soit le produit A x s de la surface réelle A par la force de liaison s.

Il s'en suit que le coefficient de frottement

$$\mu = F/W = \frac{A \times s}{A \times p} = s/p$$

est indépendant de la taille ou de la surface des solides. De plus il est suggéré que la constance du coefficient de frottement est due au fait que le rapport s/p varie peu pour un solide donné.

Il est apparu également que le pouvoir lubrifiant d'une monocouche adsorbée sur un métal est le même suivant que l'on se trouve dans le cas d'un interface solide/gaz ou dans le cas d'un interface solide/liquide (figure 5).

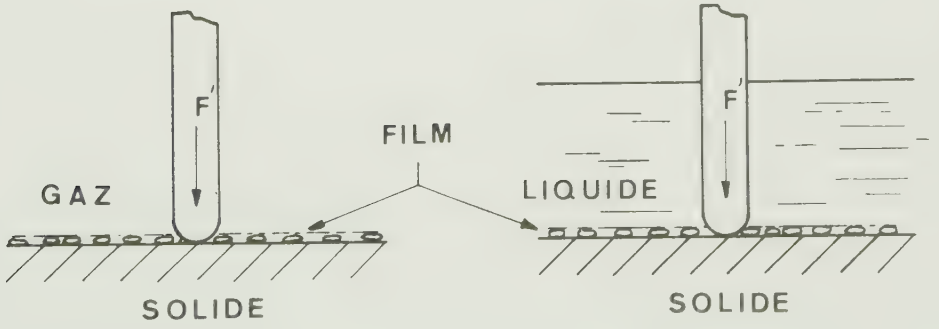


Figure 5

Il fut conclu que le matériau frotteur traverse le liquide, entre en contact et glisse sur la monocouche adsorbée. Le coefficient de frottement mesuré à la surface d'un métal plongé dans une solution est donc identique à celui obtenu pour la monocouche à l'interface solide/gaz. Ceci confirme une hypothèse faite par le passé par de nombreux chercheurs selon laquelle, sous des conditions de vitesse lente et de charges unitaires élevées, la capacité d'un liquide polaire à lubrifier les surfaces de deux solides en frottement est essentiellement le résultat du frottement de la monocouche de matériau polaire sur les deux surfaces. Par contre, en ce qui concerne la résistance dans le temps du film adsorbé, on constate qu'elle est plus grande en présence de liquide, le liquide reformant aussitôt le film après tout arrachement d'origine mécanique.

Nous avons donc entrepris de caractériser la présence d'un film adsorbé sur l'électrode en mesurant in situ, à l'aide d'un appareillage approprié, la résistance au frottement des couches formées au cours de la réaction électrochimique.

L'appareil utilisé, appelé "polaromicrotribomètre" est constitué d'un microtribomètre, du type I.S.M.C.N. - C.N.R.S. décrit par ailleurs (43, 44), que nous avons adapté à la mesure du frottement sur une électrode plongée dans le bain électrolytique (voir dans la partie expérimentale du chapitre III la description technique de l'appareil).

La méthode consiste à mesurer le coefficient de frottement dynamique d'un frotteur en verre pyrex (ou en quartz) se déplaçant à faible vitesse (8 μ/s) à la surface d'une électrode métallique polie tout en effectuant les mesures électriques classiques propres au système électrochimique étudié. Rappelons que le coefficient de frottement est une unité sans dimension puisque il est le rapport de deux forces, une force de pesanteur exercée par une masse légère appliquée sur le frotteur et une force de traction résultant du frottement sur la surface. Il a été montré que le coefficient de frottement est indépendant de la masse de la charge

appliquée sur le frotteur pour une vitesse lente de déplacement et une pression inférieure à 30 kg/mm^2.

b - Sensibilité de la méthode.

Afin de tester la sensibilité de l'appareil nous avons mesuré le pouvoir lubrifiant d'une monocouche d'acide stéarique sur une surface métallique.

Le film d'acide stéarique a été obtenu par évaporation d'une solution (10^{-3}M) dans l'acétone sur une surface métallique convenablement polie et dégraissée. Nous avons trouvé dans ce cas, en effectuant la mesure avec un frotteur en verre, un coefficient de frottement de 0,04. Les résultats obtenus par ZISMAN, à partir d'une solution dans le nitrométhane, ont donné une valeur moyenne de 0,05, ce qui montre l'accord excellent existant entre les méthodes, la valeur du coefficient de frottement étant difficilement reproductible à plus de 0,01 près sur des films monomoléculaires parfaits.

Nous avons constaté également que le glissement était doux et exempt de "stick-slip". Le phénomène de stick-slip est provoqué par des arrêts très brefs mais répétitifs du frotteur au cours de son déplacement. L'enregistrement du coefficient de frottement fait apparaitre alors, au lieu d'un tracé continu, une suite de hachures très serrées dont le sommet (amplitude maximum) représente la valeur du coefficient de frottement statique (vitesse de déplacement nulle). La valeur du coefficient de frottement dynamique se calcule alors en prenant une valeur moyenne entre les amplitudes maximum et minimum du signal.

Ce phénomène de stick-slip, qui est assez mal expliqué jusqu'à maintenant, est supposé être provoqué par un afflux de charges superficielles à la surface du frotteur qui donnerait naissance à une force d'attraction électrostatique. Il apparait fréquemment, lorsqu'on utilise un frotteur en verre (silice) sur des surfaces métalliques polarisées, et il constitue de ce fait une source supplémentaire d'informations, la disparition du phénomène traduisant une modification

dans la distribution des charges à la surface du métal ou la formation d'un film isolant.

Pour avoir un ordre de grandeur de la sensibilité de l'appareil à déceler une modification de l'état de surface d'une électrode au cours d'une réaction électrochimique, nous avons mesuré le coefficient de frottement sur une électrode de fer plongée dans une solution tamponnée au cours d'une oxydation anodique. Au potentiel de FLADE (début de passivation) nous avons enregistré simultanément à la chute du courant une augmentation importante du coefficient de frottement, ainsi qu'une disparition du phénomène de stick-slip. BRUSIC (45) a montré par ellip - sométrie que le film de passivation a une épaisseur voisine de 10 Å au potentiel de passivation, ce qui montre la grande sensibilité de la polaromicrotribométrie pour l'étude des phénomènes aux électrodes.

En résumé la polaromicrotribométrie, en mesurant simultanément des paramètres liés à l'état de surface de l'électrode et des paramètres électrochimiques caractéristiques du système étudié, permet de mettre en évidence avec une grande sensibilité la présence de substances adsorbées à la surface de l'électrode au cours d'une réaction électrochimique. Cette méthode d'étude in situ est applicable à tous les systèmes électrochimiques sans exceptions. Comparativement à d'autres méthodes optiques elle présente cependant deux lacunes : d'une part elle donne une information limitée sur la nature des espèces adsorbées, d'autre part elle ne donne pas la mesure de l'épaisseur des films formés.

Nous avons groupé dans le tableau I les différentes méthodes d'étude des surfaces d'électrodes que nous avons citées précédemment et comparé leurs avantages et leurs inconvénients par rapport à la méthode polaromicrotribométrique.

Il apparait sur ce tableau que l'inconvénient majeur de la méthode polaromicrotribométrique est de donner peu d'informations sur la nature du film. Pour compenser cet inconvénient nous avons complété la méthode par une observation

au microscope électronique à balayage, couplé à un analyseur X, des électrodes traitées en oxydation anodique dans le cas de la réaction de KOLBE. Nos résultats dans ce domaine sont présentés dans le chapitre III.

Méthodes	Avantages	Inconvénients	Sensibilité
ontraste interférentiel (NOMARSKI) terférométrie olarisée	Observation in situ. Mesure d'épaisseur de reliefs.	Limitation aux films en relief. Pas d'informations sur la nature du film.	30 Å — 200 Å
llipsométrie	Informations sur les propriétés du film. Mesure d'épaisseur. Analyse in situ instantanée.	Traitement difficile des résultats. Ne convient pas aux phénomènes de dissolution.	5 Å
R.S pectroscopie frarouge ultiple.	Informations sur la nature du film. Mesure in situ. Possibilité de mesure d'épaisseur du film.	Réalisation expérimentale délicate. Etude en solution aqueuse ou dans solvant absorbant difficile.	5 Å
icroscope électroque à balayage	Informations sur la nature du film. Observation en relief.	Pas d'analyse in situ. Pas de mesure d'épaisseur du film.	100 Å
olaromicrotribotrie	Informations sur les propriétés du film. Mesure in situ. Utilisable pour tous systèmes électro - chimiques.	Informations limitées sur la nature du film. Pas de mesure d'épaisseur du film.	< 10 Å

Tableau I - Méthodes d'étude des surfaces d'électrodes.

II. APPLICATION des METHODES OPTIQUES d'ETUDE des SURFACES d'ELECTRODES à la REACTION de KOLBE

L'ellipsométrie a été employée récemment et simultanément à notre travail pour suivre les différentes étapes d'oxydation du platine par électrolyse dans les conditions de la réaction de KOLBE.

Ainsi PARSONS et VISSCHER (46) ont effectué des mesures sur l'électrode de platine poli polarisée anodiquement dans une solution d'acide sulfurique ou dans une solution d'acide acétique et d'acétate de sodium. Ces auteurs ont confirmé les résultats obtenus par BIEGLER et WOODS (47) par coulométrie concernant l'adsorption d'une couche limite d'oxygène ou d'oxyde au potentiel de 2,0 V/EHR et ont conclu à la présence d'acétate dans cette couche dont l'in - corporation expliquerait les propriétés inhibitrices du film ainsi constitué.

Une étude similaire conduite par CONWAY et LALIBERTE (48) est arrivée à la conclusion que la réaction de KOLBE en solution aqueuse se produit sur une surface de platine oxydée et recouverte à la fois de substances organiques. Rappelons cependant que CONWAY a montré que l'oxyde formé sur le platine n'est en rien responsable des phénomènes d'inhibition.

Très récemment enfin KIM, PAIK et BOCKRIS (39) ont conclu de leurs résultats obtenus également par ellipsométrie que l'électrode de platine se recouvre d'un film d'oxyde (épaisseur 5 Å) par oxydation anodique dans l'acide sulfurique.

Nous constatons que ces études optiques, faisant suite aux études électrochimiques que nous avons citées, ont jusqu'à maintenant apportées peu d'informations nouvelles sur les phénomènes particuliers de la réaction de KOLBE. En aucun cas l'identité du composé formé sur l'électrode de platine et responsable de l'inhibition de la réaction d'oxydation de l'eau n'a pu être donnée.

Nous pensons par ailleurs que ces méthodes optiques s'appliquent mal à l'étude de la réaction de KOLBE à cause du dégagement gazeux important produit sur l'électrode qui vient perturber les mesures. Les artifices généralement employés pour éviter cet inconvénient et consistant à abaisser rapidement le potentiel de l'électrode pour supprimer les bulles sans réduire les espèces formées à la surface ne nous ont pas semblé satisfaisants, puisqu'ils ne permettent pas d'effectuer des mesures de longue durée sur l'électrode dans les conditions exactes de la réaction.

CHAPITRE III

ETUDE d'UN FILM de POLYMERE HYDROPHOBE sur l'ELECTRODE de PLATINE au COURS de l'ELECTROSYNTHESE de KOLBE en MILIEU AQUEUX

- INTRODUCTION

- I. RESULTATS et INTERPRETATION

  - I.1 Analyse des gaz produits par électrolyse des ions acétate.

  - I.2 Mise en évidence de la formation d'un film sur l'électrode de platine :

    a - par polaromicrotribométrie.

    b - par microscopie électronique à balayage.

  - I.3 Analyse du film

  - I.4 Etude du recouvrement de l'électrode par l'oxygène.

- II. DISCUSSION

  - II.1 Formation du film

  - II.2 Influence du film sur la réaction d'oxydation de l'eau

  - II.3 Influence du film sur la réaction de KOLBE.

- CONCLUSION

- METHODES EXPERIMENTALES

INTRODUCTION

Nous avons déjà mentionné le fait que la réaction de KOLBE en solution aqueuse se produit de préférence à la réaction de formation de l'oxygène lorsqu'on utilise des électrodes de platine ou d'iridium à des potentiels anodiques supérieurs à 2,0 V environ. Avec toute autre électrode le seul produit formé de façon appré - ciable est l'oxygène, quelle que soit la concentration en ions carboxylate ou la densité de courant imposé . Il y a lieu de rappeler également que pour les struc - tures de l'ion carboxylate qui ne donnent pas de réaction de KOLBE (ex : ions citrate) l'électrolyse en solution aqueuse sur l'électrode de platine conduit essentiellement à la formation d'oxygène. La réaction de KOLBE, lorsqu'elle est produite en solution aqueuse, s'effectue donc visiblement après inhibition de l'oxydation anodique du solvant.

Les différents auteurs qui ont étudié à l'aide de méthodes électriques ou optiques le mécanisme de la réaction de KOLBE en solution aqueuse s'accordent à penser qu'il se forme sur l'électrode un film d'espèces adsorbées possédant la propriété de favoriser la décharge des ions carboxylate et d'inhiber la réaction d'oxydation de l'eau. Ce film se formerait lorsque seraient réalisées certaines conditions critiques faisant intervenir la nature du métal de l'électrode, la nature et la concentration de l'ion carboxylate, le potentiel anodique.

Cependant aucun d'eux n'a pu apporter une preuve directe de la pré - sence d'un tel film, ni encore moins en préciser la nature, les hypothèses les plus souvent rencontrées faisant état d'un oxyde de platine, d'ions ou de radicaux organiques adsorbés.

Afin de mettre en évidence l'existence d'un film adsorbé sur l'électrode nous avons utilisé simultanément aux méthodes électriques classiques une méthode mécanique d'étude des surfaces polarisées : la méthode polaromicrotribométrique.

Cette méthode, dont les premiers résultats ont été publiés récemment (49 , 50), nous a permis de montrer qu'au cours de l'oxydation anodique des ions acétate en solution aqueuse il se forme sur l'électrode de platine un film au potentiel critique de 2,0 V. Afin de vérifier que l'inhibition de la réaction d'oxydation de l'eau est bien provoquée par l'apparition de ce film nous avons, conjointement à cette méthode, analysé les produits de la réaction à différentes densités de courant d'électrolyse et effectué des mesures potentiostatiques et galvanostatiques dans la région du potentiel critique. Nos résultats ont été confirmés ensuite par l'analyse chimique du film formé et par l'examen du film sur l'électrode par microscopie électronique à balayage.

Nous avons choisi comme exemple de réaction de KOLBE le cas des ions acétate parce que d'une part c'est celui qui a été le plus étudié jusqu'à présent (ce qui nous a permis de comparer nos résultats avec des résultats antérieurs), et parce que d'autre part la réaction n'est pas compliquée par de nombreuses réactions secondaires.

I - RESULTATS et INTERPRETATION

I.1 - Analyse des gaz produits par électrolyse des ions acétate .

Les résultats de l'analyse par chromatographie en phase vapeur du mélange gazeux formé au cours de l'oxydation anodique d'une solution d'acétate de potassium pour différentes densités de courant comprises entre 2,3 et 22,6 mA/cm^2 sont portés dans le tableau III (partie expérimentale) et visibles sur les figures 6 et 7.

Ces résultats, qui complètent ceux qui avaient été publiés précédemment par différents auteurs (8, 51), montrent que pour une densité de courant inférieure à 9 mA/cm^2 les seuls gaz formés sont l'oxygène, le gaz carbonique et l'oxyde de carbone. Au dessus de cette valeur la quantité d'oxygène diminue presque complétement au profit du gaz carbonique, de l'éthane et d'un peu de méthane.

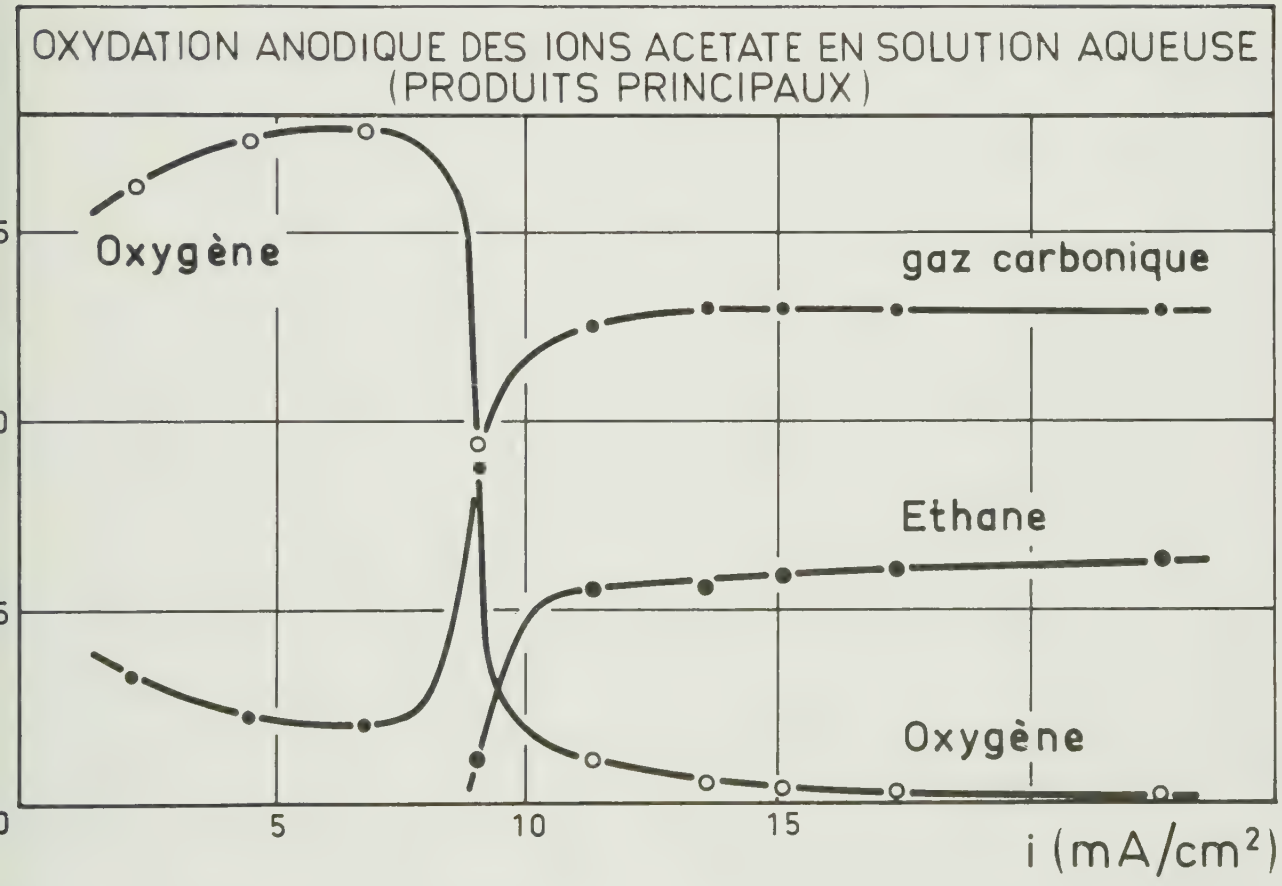

OXYDATION ANODIQUE DES IONS ACETATE EN SOLUTION AQUEUSE
(PRODUITS PRINCIPAUX)
Oxygène
gaz carbonique
Ethane
Oxygène
5
10
15
i (mA/cm²)

Figure 6

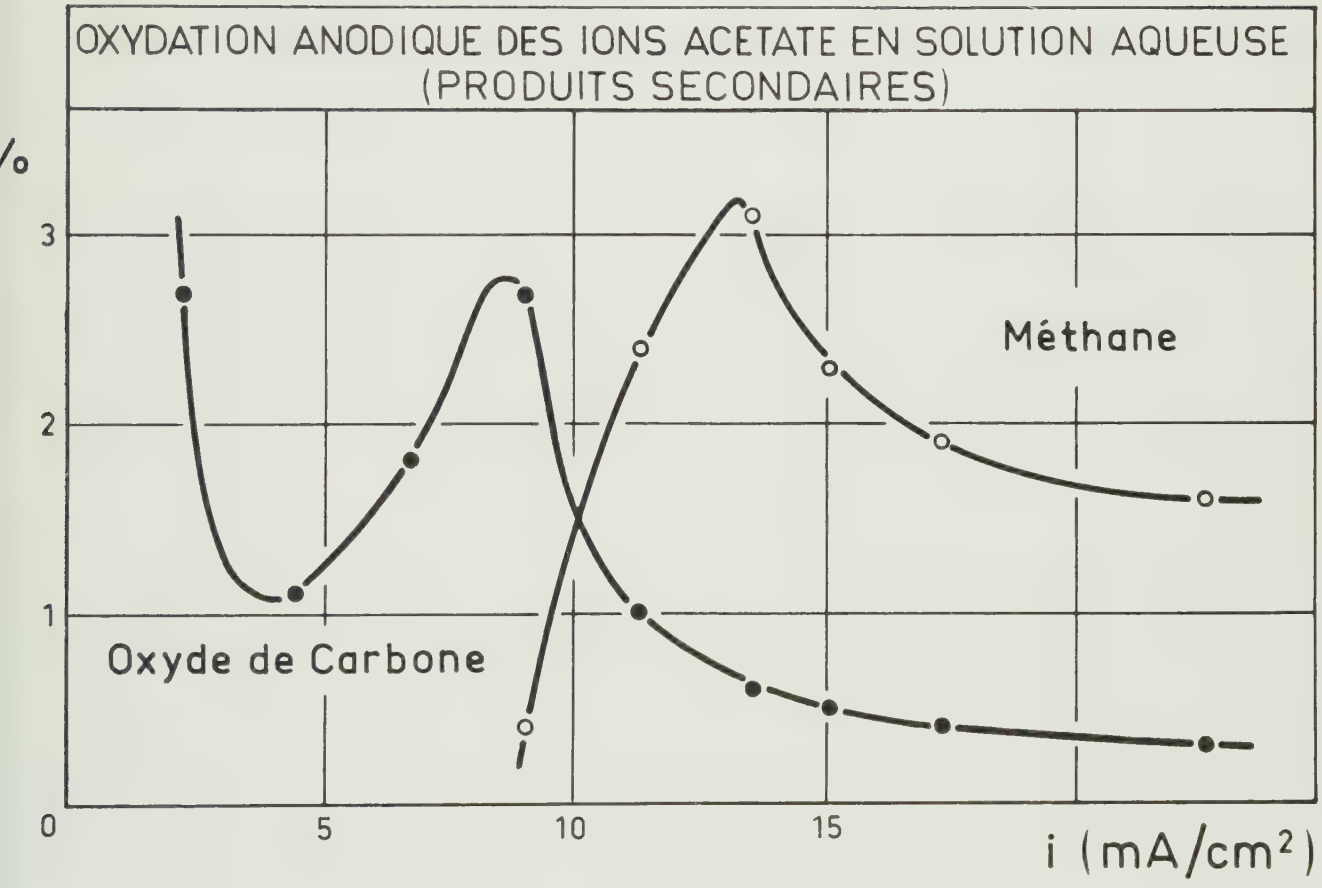

OXYDATION ANODIQUE DES IONS ACETATE EN SOLUTION AQUEUSE
(PRODUITS SECONDAIRES)
%
3
2
1
0
5
10
15
i (mA/cm²)
Méthane
Oxyde de Carbone

Figure 7

La formation de ces gaz s'effectue à la suite de plusieurs réactions anodiques que nous allons passer en revue.

Aux plus faibles densités de courant la réaction d'oxydation de l'eau qui est prédominante est en compétition avec une réaction d'oxydation complète de l'ion acétate, décrite par KOCH et WOODS (52), de la forme :

1) $2\,H_2O + CH_3COO^- \longrightarrow 2\,CO_2 + 7\,H^+ + 8\,e^-$

Lorsqu'on augmente la densité de courant (ou le potentiel) cette réaction laisse place aux réactions classiques 2 et 3 :

2) $CH_3COO^- \longrightarrow CH_3COO^\cdot + e^-$

3) $CH_3COO^\cdot \longrightarrow CH_3^\cdot + CO_2$

qui donnent naissance aux radicaux acétate et méthyle. Nous pensons que ces radicaux se trouvent alors co-adsorbés sur l'électrode avec une quantité importante d'oxygène. Le radical méthyle est susceptible de s'oxyder, suivant le mécanisme proposé par RALEY et coll. (53), pour donner du méthanol et de l'oxyde de carbone (réaction 4).

4) $4\,CH_3^\cdot + 2\,O_2 \longrightarrow 3\,CH_3OH + CO$

Mais lorsque la concentration en radicaux méthyle atteint sur l'électrode une certaine valeur critique (obtenue dans le cas étudié pour une densité de courant de 9 mA/cm^2), ces radicaux commencent à réagir sur les ions acétate suivant la réaction 5.

5) $2\,CH_3COO^- + 2\,CH_3^\cdot \longrightarrow 2\,CH_4 + 2\,{}^\cdot CH_2COO^-$

qui conduit à la réaction 6.

6) $2\,{}^\cdot CH_2COO^- \longrightarrow C_2H_4 + 2\,CO_2 + 2\,e^-$

pour donner du méthane et de l'éthylène. Simultanément par dimérisation les radicaux méthyle donnent de l'éthane (réaction 7) qui est le produit normal de la réaction de KOLBE.

7) $2\,CH_3^{\cdot} \longrightarrow C_2H_6$

Lorsque la densité de courant dépasse 13 mA/cm^2 l'oxydation de l'eau est complétement inhibée (pourcentage d'oxygène inférieur à 1 %) et la réaction de KOLBE a lieu avec un rendement maximum.

Nous avons constaté l'absence d'éthylène dans le mélange gazeux ce qui semble mettre en doute la réalité de la réaction 6 ; nous verrons plus loin que ce point, déjà signalé par SUGINO et coll. (51), ne signifie pas qu'il ne se forme pas d'éthylène mais que celui-ci s'est transformé immédiatement par une réaction de polymérisation consécutive à un phénomène d'adsorption.

L'examen des courbes d'analyse (figures 6 et 7) montre qu'à la densité de courant critique de 9 mA/cm^2, à laquelle les dégagements d'oxygène et d'oxyde de carbone cessent presque complétement, il y a apparition simultanément d'éthane et de méthane. Nous avons vérifié que la quantité de gaz carbonique alors formé correspond bien à la stoechiométrie des réactions que nous avons présentées, à savoir : 1 volume de CO_2 = 2 volumes de C_2H_6 + 1 volume de CH_4 + 4 volumes de CO. (voir tableau II).

i (mA/cm^2)	11,3	13,5	15,0	17,3	22,6
$\frac{2 \times C_2H_6 + CH_4 + 4 \times CO}{CO_2}$	0,99	0,96	0,98	1,01	1,02
$\frac{2 \times C_2H_6}{CO_2}$	0,90	0,88	0,92	0,96	0,98

Tableau II - Pourcentage en volume des gaz produits par oxydation anodique des ions acétate en solution aqueuse rapporté au gaz carbonique pour différentes densités de courant d'électrolyse.

Il apparait également de l'examen des résultats que si la réaction de KOLBE démarre au moment où le dégagement d'oxygène cesse pour une densité de courant voisine de 9 mA/cm^2 elle n'atteint son rendement maximum que pour des densités de courant légèrement plus élevées (20 mA/cm^2 environ) correspondant à la stabilisation ou à la suppression des réactions secondaires (formation de méthane et d'oxyde de carbone).

On peut faire quelques remarques concernant ces réactions secondaires :

- d'une part la réaction 4 d'oxydation du radical méthyle qui donne de l'oxyde de carbone passe par un maximum pour la densité de courant critique, ce qui est normal compte tenu de la présence simultanée d'oxygène et de radicaux méthyle en forte concentration, puis décroit parallèlement à la réaction de formation de l'oxygène confirmant ainsi que l'oxydation est bien provoquée par l'oxygène formé sur l'électrode.

- d'autre part la réaction 5 de formation du méthane démarre avec la réaction de dimérisation 7, passe par un maximum vers 13 mA/cm^2, puis décroit avant stabilisation. Nous verrons par la suite que les réactions 5 et 6 qui sont parallèles sont à l'origine de la formation sur l'électrode d'un film qui en modifie profondément les propriétés. L'allure de la réaction 5 donne par conséquant une idée de l'évolution du processus de formation de ce film en fonction de la densité de courant. On constate qu'après une période de croissance très rapide, à partir de la densité de courant critique, la réaction 5 redescend à un niveau stationnaire imposé par la réaction de dimérisation 7 qui lui est compétitive.

I.2 Mise en évidence de la formation d'un film sur l'électrode de platine.

Nous venons de voir que la réaction de KOLBE l'emporte sur la réaction de formation de l'oxygène lorsque la densité de courant anodique dépasse une valeur critique voisine de 9 mA/cm^2 dans le cas étudié. Il se produit donc à ce seuil un changement de comportement de l'électrode que nous avons supposé être provoqué par l'apparition d'un film à la surface de l'électrode de platine. Pour parvenir

à des conclusions nous avons utilisé une technique continue d'étude des surfaces métalliques polarisées (la polaromicrotribométrie) que nous avons complétée par une technique d'observation et d'analyse de ces mêmes surfaces sorties de leur milieu électrolytique (microscopie électronique à balayage).

a - Polaromicrotribométrie.

Nous avons mesuré le coefficient de frottement à la surface d'une électrode de platine au cours de l'oxydation anodique des ions acétate (voir partie expérimentale). Les résultats obtenus ont été portés sur un graphique montrant les courbes intensité - potentiel et intensité - frottement (figure 8).

On constate sur le diagramme intensité - potentiel que le potentiel croit linéairement en fonction du logarithme de la densité de courant jusqu'à 2,0 V suivant une pente de TAFEL (b = 0,32), puis s'élève rapidement par un saut de 100 mV environ au potentiel critique de 2,0 V et croit de nouveau linéairement mais de façon moins reproductible ensuite.

Sur le diagramme intensité - frottement la valeur du coefficient de frottement f_t (tel qu'il est défini dans la partie expérimentale) est élevée et sensiblement constante pour les faibles densités de courant du domaine considéré. La mesure du coefficient de frottement s'accompagne alors d'un phénomène de "stick-slip" important. Lorsqu'on porte l'électrode à la densité de courant critique de 9 mA/cm^2, correspondant à la zone de transition du diagramme intensité - potentiel, la valeur du coefficient de frottement diminue fortement (de 0,78 à 0,30) et le phénomène de "stick-slip" disparait complétement. Pour des densités de courant supérieures à la valeur critique le coefficient de frottement conserve une valeur constante.

Ces résultats montrent que la variation brutale du coefficient de frottement, qui est caractéristique d'une modification de l'état de surface de l'électrode, se produit simultanément au saut de potentiel de 100 mV qui apparait lorsqu'on atteint la densité de courant critique de 9 mA/cm^2. Nous avons

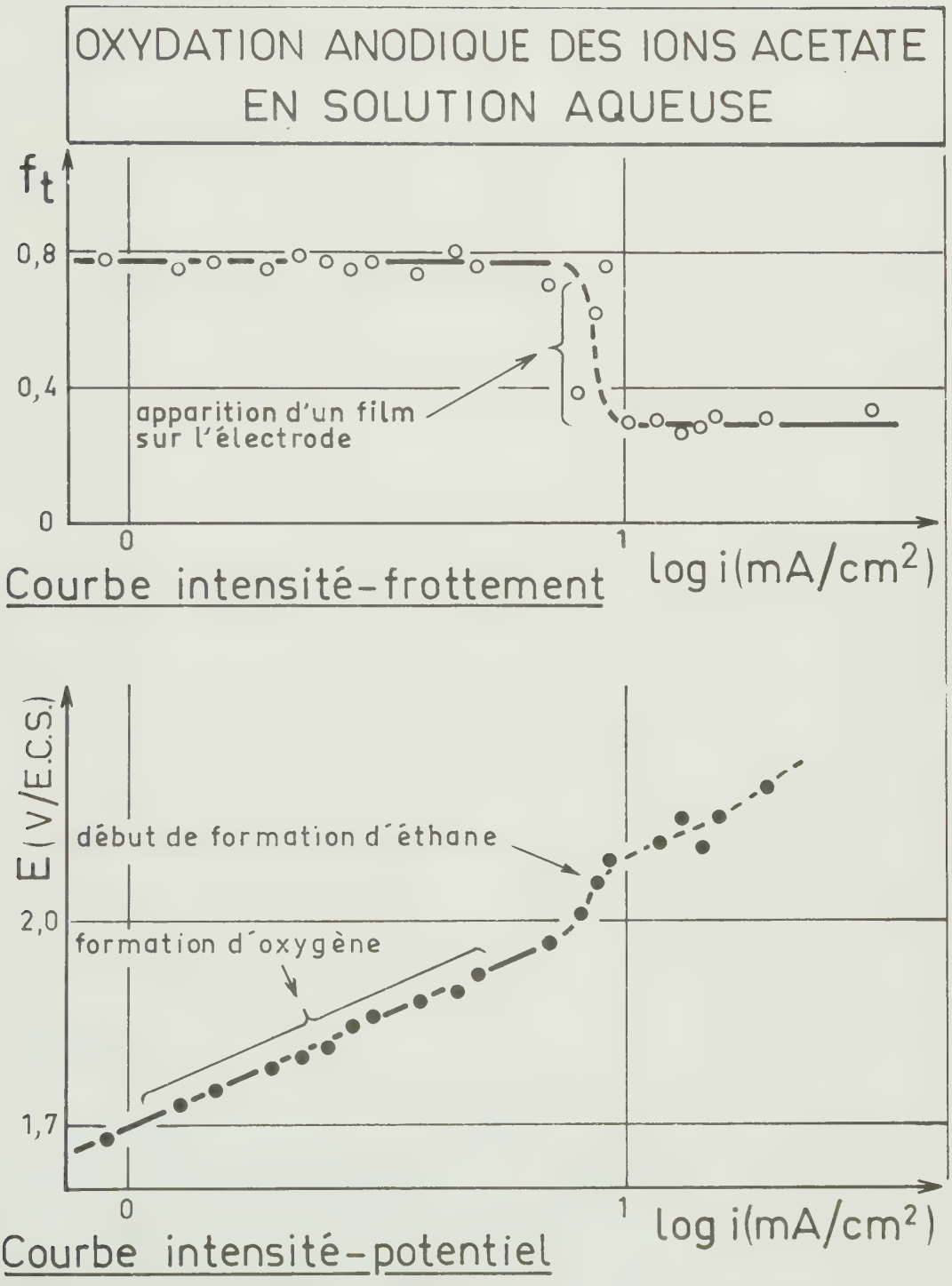

OXYDATION ANODIQUE DES IONS ACETATE EN SOLUTION AQUEUSE
f_t
0,8
0,4
0
apparition d'un film sur l'électrode
0
1
log i(mA/cm²)
Courbe intensité-frottement
E (V/E.C.S.)
début de formation d'éthane
2,0
formation d'oxygène
1,7
0
1
log i(mA/cm²)
Courbe intensité-potentiel

Figure 8

vu précédemment que cette densité de courant critique, correspondant à la zone de transition sur les courbes intensité-potentiel, est celle où la réaction de formation de l'oxygène est inhibée et où la réaction de KOLBE démarre (formation d'éthane).

Ces phénomènes traduisent la formation d'un film à la surface de l'électrode qui possède la propriété d'inhiber la réaction d'oxydation de l'eau.

Nous expliquons le saut de potentiel dans la zone de transition du diagramme intensité - potentiel par l'introduction d'une résistance ohmique supplémentaire, due à la présence du film, et l'abaissement de la valeur du coefficient de frottement par les propriétés lubrifiantes du film à l'interface métal - solution.

En maintenant la densité de courant au dessus de la valeur critique pendant un temps suffisamment long (60 mn environ), nous avons constaté que le pouvoir réflecteur du platine poli s'atténue progressivement et qu'un dépôt solide apparait, visible à l'oeil nu.

Des expériences analogues, effectuées avec une solution de perchlorate de potassium (1 M) en solution aqueuse, n'ont pas montré de variation du coefficient de frottement dans le domaine de potentiel considéré (1,7 V - 2,3 V) ce qui écarte la possibilité que le film formé soit le résultat d'une oxydation du platine mais bien, comme nous le montrerons plus loin, un film organique adsorbé sur le platine.

En faisant croitre puis décroitre le courant au voisinage de la zone de transition nous avons observé le phénomène d'hystérésis bien connu qui apparait sur les courbes intensité - potentiel et que nous avons retrouvé parallèlement sur les courbes intensité -frottement.

Par ailleurs en utilisant une électrode qui, à la suite d'une électrolyse à un potentiel supérieur au potentiel critique, avait été lavée à l'acide nitrique et à l'eau mais non plus à l'acide sulfurique, nous avons abaissé le seuil critique de la réaction de KOLBE de 9 à 5 mA/cm^2, ce qui montre la stabilité et l'adhérence du film formé préalablement.

b - Microscopie électronique à balayage de champ.

Après avoir mis en évidence par polaromicrotribométrie la formation d'un film sur l'électrode de platine au cours de l'électrolyse des ions acétate, nous avons examiné par microscopie électronique à balayage de champ des électrodes de platine ayant travaillé dans les mêmes conditions opératoires que précédemment. Afin de disposer d'une surface métallique de comparaison nous avons recouvert la moitié de la surface de l'électrode par un cache étanche (voir partie expérimentale).

Nous présentons sur les photos suivantes l'aspect de l'électrode tel qu'il apparait en microscopie.

La figure 9 représente la surface d'une électrode polarisée pendant 70 minutes à 2,3 V (grossissement 25). La zone électrolysée apparait en clair sur la photo tandis que la surface du platine protégée pendant l'électrolyse par le cache apparait en foncé. Ce contraste entre les deux zones est dû à une différence d'émissivité en électrons secondaires que l'on peut attribuer, ou bien à un phénomène d'accumulation de charges électriques sous le faisceau d'électrons due à la nature isolante du film formé, ou bien à une augmentation d'émissivité provoquée par une couche organique extra mince (10 Å) (mécanisme dû à un déplacement du niveau de Fermi de l'électrode substrat). Les zones sombres près de la ligne de séparation correspondent aux points de fixation de bulles de gaz (oxygène probablement). Ces bulles, en restant collées au cache pendant l'électrolyse, forment un écran électrique qui empêche la réaction électro - chimique de se dérouler normalement et gêne par conséquent la formation du film à cet endroit de l'électrode.

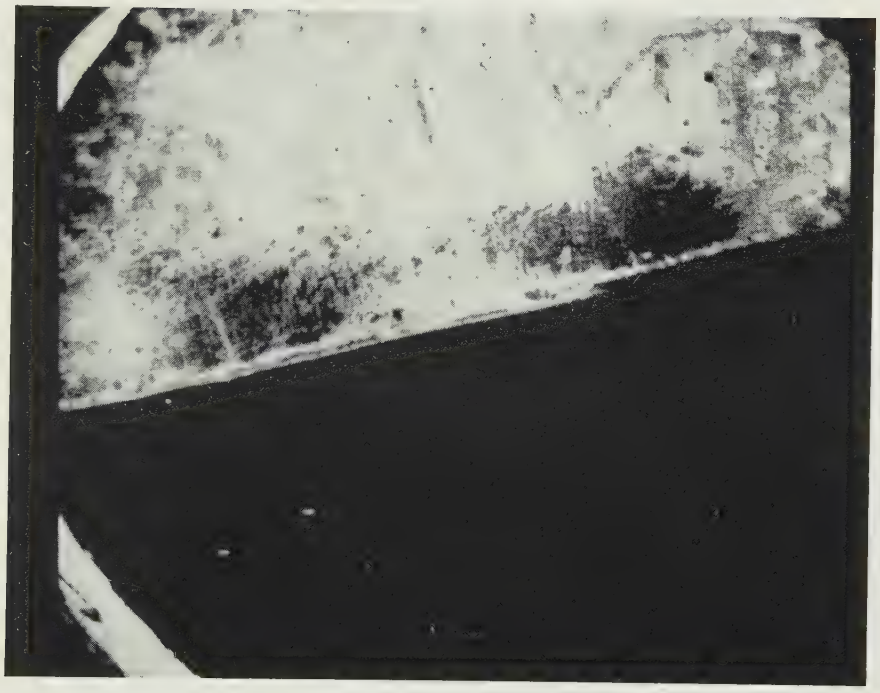


Figure 9 - Observation au microscope électronique à balayage de la surface d'une électrode de platine polarisée pendant 70 minutes à 2,3 V dans une solution d'acétate, avec un grossissement de 25 (zone électrolysée dans la partie supérieure de la vue).

La figure 10 représente la surface de l'électrode polarisée pendant 45 minutes à 2,2 V (grossissement 25). Par suite d'infiltrations de la solution au cours de l'électrolyse sous le cache le contraste entre les deux zones est moins marqué. Par ailleurs, compte tenu du temps d'électrolyse plus court le film formé est moins épais.

La figure 11 représente la surface de l'électrode polarisée pendant 45 minutes à 2,2 V dans la zone de formation du film avec un grossissement de 10.000. On distingue des particules sphériques dont la dispersion granulométrique est caractéristique de la présence de substances polymérisées (polymère en boule).

La figure 12 représente la surface de l'électrode polarisée pendant 5 minutes à 2,2 V. En raison du temps d'électrolyse court le contraste entre les deux zones est faible. Ce contraste est identique à celui que l'on obtient lors de l'étude d'un dépôt contrôlé de stéarate de calcium (film monomoléculaire).

L'analyse par rayons X de la surface de l'électrode dans la zone soumise à l'électrolyse a montré dans les cas des figures 9 et 10 la présence d'une quantité importante de carbone. La présence du carbone a été retrouvée à la surface du platine même après un polissage sur feutre de l'électrode, ce qui montre la bonne adhésion du polymère.

Nous avons examiné également la surface d'une électrode polarisée pendant deux heures au potentiel de 1,8 V, c'est-à-dire en dessous du potentiel critique. Nous avons constaté un contraste identique entre les deux zones de l'électrode (la partie isolée et la partie ayant subi l'électrolyse), ce qui confirme l'absence de tout film organique après polarisation en dessous du potentiel critique.

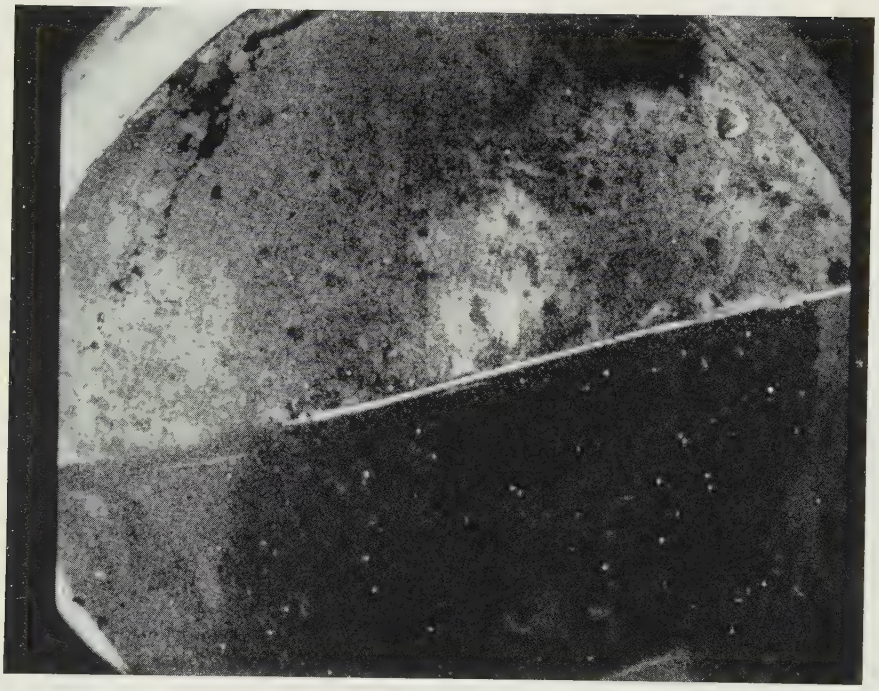


Figure 10 - Observation au microscope électronique à balayage de la surface d'une électrode de platine polarisée pendant 45 minutes à 2,2 V dans une solution d'acétate, avec un grossissement de 25 (zone électrolysée dans la partie supérieure de la vue).

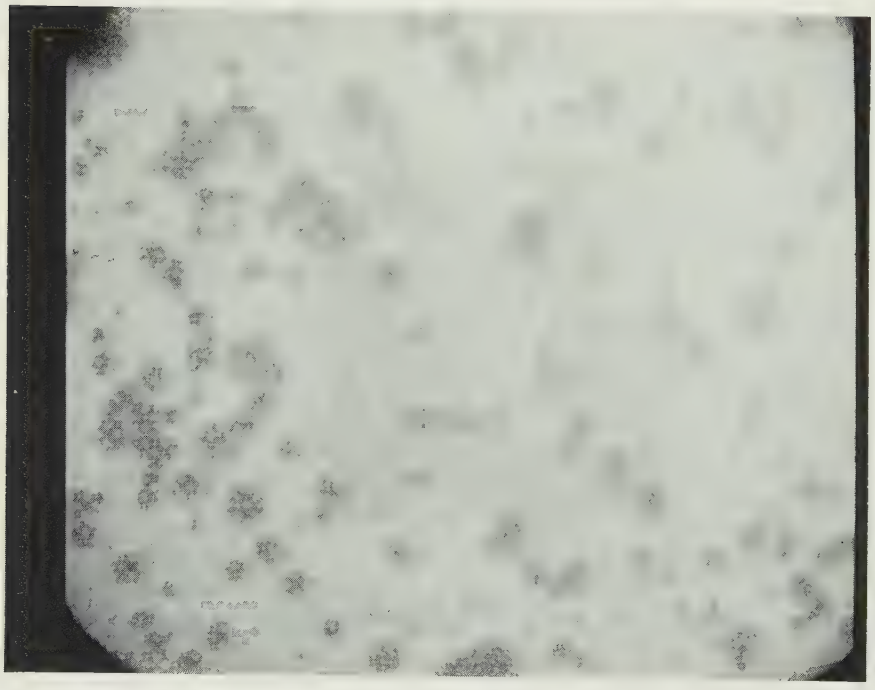


Figure 11 - Observation au microscope électronique à balayage de la surface d'une électrode de platine, polarisée pendant 45 minutes à 2,2 V dans une solution d'acétate, avec un grossissement de 10.000.

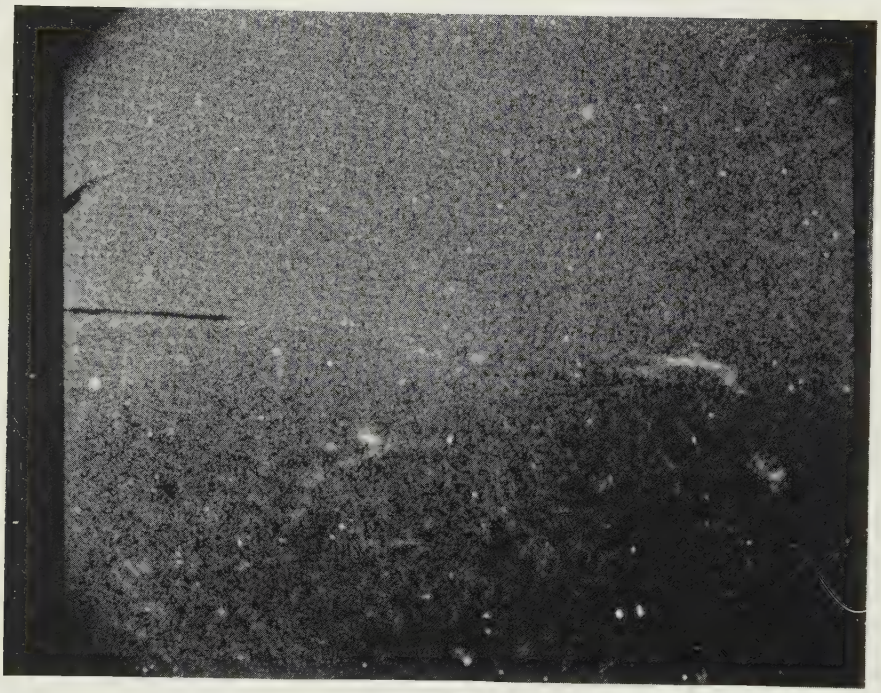


Figure 12 - Observation au microscope électronique à balayage de la surface d'une électrode de platine, polarisée pendant 5 minutes à 2,2 V dans une solution d'acétate, avec un grossissement de 30.

I.3 - Analyse du film .

En effectuant l'électrolyse avec des électrodes de grande surface nous avons récupéré une quantité suffisante du produit formé pour en entreprendre l'analyse (voir partie expérimentale). Il se présente sous l'aspect d'une poudre jaune pâle, insoluble dans l'eau, soluble dans les solvants organiques usuels à l'exception de l'éther de pétrole, insoluble dans les bases et les acides à l'exception de l'acide sulfurique où il se dissout en donnant une coloration brune. Par chauffage il se décompose vers 170° C sans montrer de point de fusion net.

Les analyses élémentaires et spectrographiques (infrarouge, masse) qui en ont été faites ont montré que ce film est fait d'un polymère du genre polyéthylène possédant de nombreux groupements acétate et méthoxy fixés sur la chaîne.

I.4 - Etude du recouvrement de l'électrode par l'oxygène.

Plusieurs auteurs ont étudié le recouvrement de l'électrode de platine par l'oxygène au cours de la réaction de KOLBE en solution aqueuse cherchant par ce moyen à expliquer l'inhibition de la réaction d'oxydation du solvant. WOODS (54) notamment a étudié ce phénomène dans les cas distincts de solutions d'ions acétate et d'acide sulfurique par une méthode coulométrique. Il a constaté une limite de l'adsorption de l'oxygène à partir du potentiel de 2,2 V/EHR dans les deux cas quoiqu'à un degré moindre dans le cas des ions acétate, mais n'a pu en tirer de conclusions quant au rôle éventuellement exercé par cet oxygène sur le mécanisme de la réaction de KOLBE.

D'autres auteurs ont cherché à l'aide de méthodes optiques à déterminer la nature des couches adsorbées sur les électrodes de platine aux potentiels anodiques élevés. CONWAY et coll. (48) ont montré par ellipsométrie que la réaction de KOLBE en solution aqueuse se produit sur une surface de platine oxydée et que des intermédiaires organiques s'adsorbent dans cette couche

d'oxyde. PARSONS et VISSCHER (46) ont abouti à des conclusions analogues en utilisant la même technique. Ils ont confirmé les résultats de WOODS et avancé que la présence de radicaux acétate, coadsorbés avec un oxyde de platine au potentiel critique, est responsable de l'inhibition de la réaction de formation de l'oxygène.

Récemment BOCKRIS et coll. (39) ont avancé, en contradiction avec les auteurs précédents, que le platine en oxydation se recouvre d'un film d'oxyde et non pas d'oxygène adsorbé. Cette hypothèse, qui s'appuie sur des mesures ellipsométriques, semble être confirmée par l'étude qui a été faite dernièrement (55) par microscopie ionique à émission de champ sur des électrodes de platine oxydées anodiquement, mais ces résultats restent encore assez ambigus. C'est pourquoi, notre but n'étant pas de trancher dans ce domaine qui est très controversé, mais de voir comment se modifie le recouvrement de l'électrode dans la zone de potentiel qui précède le début de la réaction de KOLBE, nous continuerons à parler d'oxygène adsorbé sans préciser la nature de l'adsorption.

Ces résultats sont donc dans l'ensemble en accord avec les résultats que nous avons présentés jusqu'à présent dans la mesure où ils signalent la formation d'une espèce nouvelle à la surface du platine au potentiel critique de 2,0 V, mais ils ne précisent pas la nature du produit adsorbé, son mode de formation et le rôle qu'il joue. Etant capables de répondre à ces derniers points, nous avons abordé différemment l'étude du recouvrement de l'électrode par l'oxygène, cherchant notamment à voir également si la présence du film modifie l'adsorption de l'oxygène sur le platine. Pour cela nous avons utilisé des méthodes coulométriques et potentiostatiques d'analyse .

a - Courbes de décharge galvanostatique.

On sait que l'adsorption de l'oxygène sur une électrode à un potentiel donné peut être bloquée par l'adsorption antagoniste d'ions ou de substances organiques. Une méthode utilisée pour connaitre cette quantité d'oxygène adsorbé

consiste à mesurer la quantité de courant Q_{red} nécessaire à sa réduction. Nous avons mesuré cette quantité de courant dans les cas distincts de solutions d'ions acétate et d'ions citrate de pH équivalent (pH = 5) pour comparaison suivant une méthode potentiogalvanostatique décrite dans la littérature (56), et à l'aide d'un appareil réalisé dans notre laboratoire.

La méthode consiste à appliquer à l'électrode de travail un potentiel anodique constant pendant un temps déterminé, puis, à la suite d'une commutation très rapide, à imposer une nouvelle densité de courant négative par rapport à la polarisation initiale, la variation du potentiel de l'électrode étant suivie en fonction du temps sur un oscilloscope.

L'allure des courbes transitoires obtenues est montrée sur la figure 13.

Après un abaissement rapide du potentiel de l'électrode de A jusqu'en B correspondant à la chute ohmique, une section de pente légèrement décroissante est observée en BC ; elle représente la période de réduction de l'oxygène. L'inflexion qui fait suite en D, au potentiel de 0,3 V environ, marque le début du dégagement de l'hydrogène.

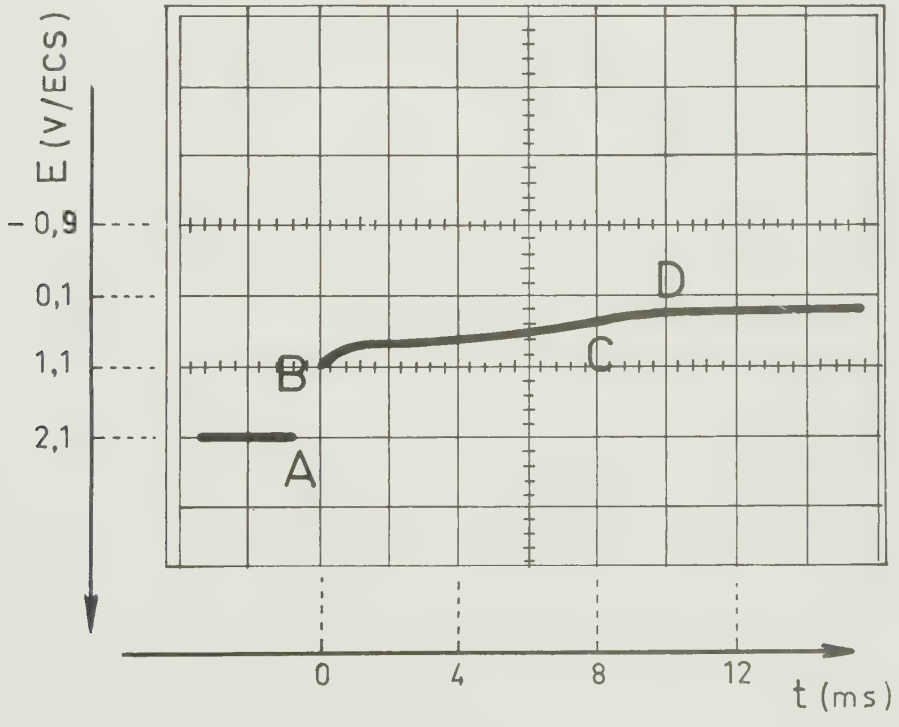


Figure 13 - Aspect des courbes de décharge galvanostatique (ions acétate). E_o = 2,1 V ; i_{cath} = 200 mA/cm^2.

La quantité de courant Q_{red} nécessaire à la réduction de l'oxygène adsorbé à un potentiel donné est le produit du courant de réduction par le temps correspondant à la section BC sur les courbes transitoires (BC déterminé par les tangentes aux points d'inflexion). La quantité de coulombs nécessaires à la réduction est portée ensuite sur un graphique en fonction du potentiel initial E_o (figure 14).

On constate, dans le cas de la solution d'ions citrate, que la quantité d'oxygène réduit croît linéairement en fonction du potentiel d'une façon identique à celle montrée par VISSCHER et DEVANATHAN (56) dans le cas d'une solution d'acide sulfurique saturée en oxygène (calcul effectué sans tenir compte du facteur de rugosité). Au contraire dans le cas de la solution d'ions acétate la valeur de Q_{red} diminue d'abord régulièrement entre 1,6 et 2,05 V de façon linéaire, puis brutalement du tiers de sa valeur vers 2,05 V (potentiel critique) et se stabilise ensuite pour toute valeur du potentiel supérieure à 2,10 V.

Nous interprétons ces résultats de la façon suivante :

Dans le cas des ions citrate, où le dégagement d'oxygène n'est pas inhibé au cours de l'électrolyse, il y a au voisinage de l'électrode à la fois de l'oxygène adsorbé et de l'oxygène moléculaire. Lorsqu'on passe du régime potentiostatique anodique au régime galvanostatique cathodique, on réduit à la fois l'oxygène adsorbé et l'oxygène moléculaire. Le fait que la quantité d'oxygène réduit croisse alors linéairement avec le potentiel indique que l'adsorption de produits organiques sur l'électrode reste faible, sinon nulle, dans le domaine de potentiel étudié.

Au contraire dans le cas des ions acétate la quantité d'oxygène qui est réduit en régime galvanostatique diminue régulièrement entre 1,6 et 2,05 V en raison, pensons-nous, d'une adsorption, croissante avec le potentiel, d'ions et de radicaux organiques qui désorbent progressivement l'oxygène moléculaire de l'électrode.

Lorsqu'on atteint le potentiel critique à partir duquel le film de poly - mère se forme sur l'électrode, la quantité d'oxygène réduit diminue brutalement

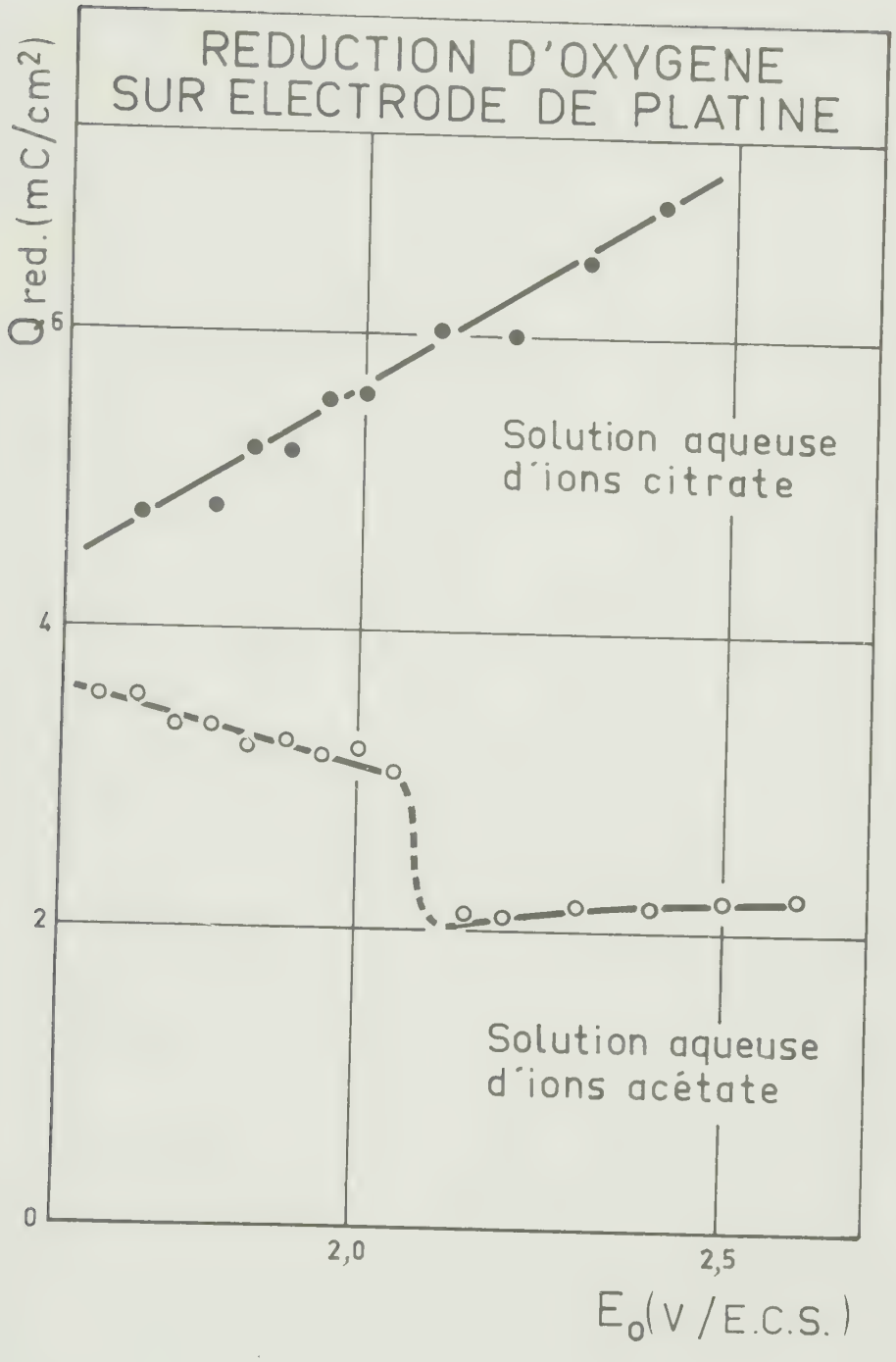

REDUCTION D'OXYGENE
SUR ELECTRODE DE PLATINE
Q red. (mC/cm²)
6
4
2
0
Solution aqueuse
d'ions citrate
Solution aqueuse
d'ions acétate
2,0
2,5
E₀(V/E.C.S.)

Figure 14

par suite de l'inhibition de la réaction d'oxydation de l'eau. En effet il n'y a plus alors d'oxygène moléculaire au voisinage de l'électrode mais seulement de l'oxygène adsorbé (ou un oxyde de platine) ; pour tout potentiel supérieur à 2,10 V on retrouve le palier d'adsorption signalé par WOODS (54) qui correspond d'après cet auteur au recouvrement de l'électrode par une monocouche d'oxygène adsorbé.

Il apparait donc que la quantité d'oxygène moléculaire qui se trouve au voisinage de l'électrode commence à diminuer régulièrement bien avant que le potentiel critique ne soit atteint, puis est ensuite complétement annulée dès la formation du film de polymère. La quantité d'oxygène adsorbé n'est pas modifiée par contre par la présence du film organique, puisqu'on retrouve une valeur comparable à celle obtenue aux mêmes potentiels en opérant avec une solution aqueuse d'acide sulfurique (54).

b - Décharge en circuit ouvert.

Le potentiel en circuit ouvert de l'électrode contrôlée se stabilise à 0,25 V après toute polarisation initiale comprise entre 1,6 et 2,5 V dans les solutions d'ions acétate ou d'ions citrate. Compte tenu du pH du milieu (pH = 5) ce potentiel correspond à celui de la désorption de l'oxygène ce qui confirme l'existence d'oxygène adsorbé sur l'électrode même après la formation du film.

c - Courbe intensité-potentiel à potentiel contrôlé.

La courbe intensité-potentiel obtenue à potentiel contrôlé possède une pente de TAFEL de 0,12 V jusqu'au potentiel de 2,05 V (voir partie expérimentale). Cett valeur de la pente de TAFEL a été obtenue précédemment par HOARE (57) au cours de l'étude des courbes de polarisation anodique du platine en milieu aqueux ; elle est caractéristique, d'après cet auteur, de la présence d'une couche d'atomes d'oxygène adsorbé du type Pt-O qui est un bon conducteur électronique et sur laquelle se produit le dégagement d'oxygène.

On remarque que la courbe de polarisation obtenue par voie potentiostatique diffère légèrement de celle obtenue par voie galvanostatique (cf. 1.2.). Ce phénomène connu (3) se produit lorsque la zone de TAFEL suit une zone de transition bien définie. C'est pourquoi il est préférable pour l'étude des paramètres cinétiques d'opérer en régime potentiostatique lorsqu'il existe des phénomènes d'inhibition ou de passivation.

Au dessus du potentiel critique il devient difficile de tracer la courbe avec précision en raison d'une mauvaise reproductibilité des mesures résultant de la formation du film sur l'électrode. La valeur élevée attribuée à la pente de TAFEL dans ce domaine, telle qu'on la trouve dans la littérature, s'explique, à notre avis, par le fait que la diffusion de l'ion carboxylate à travers le film contrôle la cinétique de la réaction électrochimique. L'épaisseur du film n'étant pas forcément très reproductible, par suite de la difficulté d'obtenir des états de surface identiques d'une mesure sur l'autre avec une microélectrode, nous n'accordons pas à la pente de TAFEL une importance particulière dans la région située au-delà du potentiel critique.

II - DISCUSSION

L'examen des résultats que nous venons de présenter (analyse des gaz formés au cours de la réaction, courbes polaromicrotribométriques, microscopie électronique à balayage de champ, étude du recouvrement de l'électrode par l'oxygène) montre que l'inhibition de la réaction d'oxydation de l'eau, au cours de l'électrolyse des ions acétate en solution aqueuse, se produit simultanément à l'apparition sur l'électrode de platine d'un film du type polyéthylène. Nous nous proposons dans cette discussion d'expliquer le mode de formation de ce film et le rôle qu'il exerce, par ses propriétés, sur le mécanisme et la cinétique des réactions qui se produisent à l'électrode.

II.1 - Formation du film.

Nous avons montré précédemment, au cours de l'analyse des produits gazeux, que la formation du méthane (réaction 5) démarre lorsque la densité de courant atteint la valeur critique de 9 mA/cm^2, c'est-à-dire simultanément au début de la réaction de KOLBE (formation d'éthane), passe par un maximum vers 13 mA/cm^2, puis décroit légèrement lorsqu'on augmente la densité de courant. Or, suivant l'hypothèse réactionnelle que nous avons développée, il doit se former une mole d'éthylène pour deux moles de méthane ; cependant nous n'avons pas trouvé d'éthylène au cours de l'analyse du mélange gazeux lorsque le film se forme sur le platine.

On sait que le platine est parmi les métaux de transition celui qui adsorbe le plus facilement les oléfines et en particulier l'éthylène (58). Cette propriété du platine a été mise en évidence au cours d'études d'oxydation d'hydrocarbures et à reçu de nombreuses applications pour la réalisation des piles à combustibles. BOCKRIS a proposé pour l'expliquer une théorie qui fait intervenir à la fois la chaleur d'adsorption des radicaux hydroxyle et le nombre d'électrons célibataires du métal de l'électrode.

Cette adsorption est renforcée en milieu aqueux par suite de la très faible solubilité de l'éthylène dans l'eau. C'est pourquoi nous avançons que l'éthylène formé in situ suivant la réaction 6 s'adsorbe sur l'électrode de platine et qu'il déplace les molécules d'eau qui s'y trouvaient adsorbées au préalable. Lorsque la densité de courant (ou le potentiel) augmente, la concentration en éthylène croit sur l'électrode jusqu'au moment où ayant atteint une valeur critique une réaction de polymérisation se produit, initiée par les espèces radicalaires créées sur l'électrode. On sait que des réactions de polymérisation analogues se produisent sur les électrodes de platine des piles à combustible lorsqu'on utilise l'éthylène comme carburant (59). Ce processus expliquerait qu'on puisse trouver un peu d'éthylène parmi les gaz de la réaction dans certains

cas particuliers d'électrolyse (électrolyse impulsionnelle par exemple) (28).

L'existence de nombreux groupements acétate dans le polymère, montrée par l'analyse de spectrographie de masse, explique d'une part que le polymère soit adhérent sur l'électrode, ces groupements possédant des propriétés attractives importantes, et montre d'autre part que le polymère n'est pas constitué de longues chaines linéaires de polyéthylène mais plutôt d'un ensemble de chaines très ramifiées.

II.2 - Influence du film sur la réaction d'oxydation de l'eau.

Nous avons montré à l'aide de nos résultats que le film polymérique formé sur l'électrode est responsable de l'inhibition de la réaction d'oxydation de l'eau. Cette inhibition peut s'expliquer de deux façons :

- ou bien elle résulte d'un arrêt de l'échange électronique,
- ou bien elle résulte d'un empêchement de l'approche des réactants ou du départ des produits.

Dans le cas présent nous avons vu que l'échange électronique n'est jamais arrêté, le film de polymère laissant diffuser les ions à travers son épaisseur jusqu'à la couche d'oxygène adsorbé qui est un bon conducteur électronique ; de même le départ des produits, l'oxygène en l'occurence, reste toujours possible puisque l'oxygène peut s'adsorber ou se désorber même après la formation du film. La seule explication du phénomène est donc l'empêchement de l'approche des réactants vers l'électrode.

Rappelons que le mécanisme de l'oxydation anodique de l'eau sur platine est assez complexe ; il fait intervenir des étapes intermédiaires d'adsorption et la formation probable d'un oxyde suivant le schéma réactionnel proposé par BOCKRIS (60) :

$$4\ Pt + 4\ H_2O \longrightarrow 4\ PtOH + 4\ H^+ + 4\ e^-$$

$$4\ PtOH \longrightarrow 2\ PtO + 2\ Pt\ H_2O$$

$$2\ PtO \longrightarrow O_2 + 2\ Pt$$

Il demande donc l'existence d'un contact effectif entre les molécules d'eau et le platine. Or la caractéristique des films de polyéthylène est de posséder des propriétés hydrophobes. En recouvrant l'électrode le film supprime ce contact et provoque du même coup l'arrêt des réactions ci-dessus.

L'électrode de platine en se recouvrant d'un film hydrophobe acquiert donc des propriétés nouvelles dont la plus caractéristique est celle d'être perméable de façon sélective aux espèces électroactives. La réaction de décharge des ions acétate, qui s'effectue après diffusion des ions à travers le film, assure alors seule le passage du courant, ce qui explique que la réaction de KOLBE puisse se produire avec un rendement électrique maximum.

De plus le film de polymère exerce une action sur le comportement des intermédiaires radicalaires issus de la décharge des ions carboxylate. En effet il crée à l'interface métal-solution un milieu hydrophobe où la concentration en espèces radicalaires est élevée ce qui favorise des réactions finales du type radicalaire (dimérisation, dismutation, addition).

II.3 - Influence du film sur la réaction de KOLBE.

La découverte d'un film polymérique sur l'électrode nous a permis de comprendre quelques phénomènes, mal connus jusqu'à présent, relatifs au mécanisme de la réaction de KOLBE en solution aqueuse.

La réaction de KOLBE s'effectuant à la condition qu'un film de polymère hydrophobe soit formé in situ sur l'électrode, de façon à empêcher l'approche

des molécules d'eau, il faut donc que ce film soit chimiquement réalisable à partir de l'ion carboxylate initial. C'est ce qui explique que l'inhibition de la réaction d'oxydation de l'eau ne se produise pas pour certaines structures de l'ion carboxylate qui conduisent, après décarboxylation, à des intermédiaires qui ne sont pas susceptibles de se polymériser. Les intermédiaires éthyléniques doivent par ailleurs s'adsorber sur l'électrode préalablement à une polymérisation éventuelle ; dans ce cas seuls des métaux comme le platine ou l'iridium, qui possèdent un pouvoir élevé d'adsorption de ces éthyléniques, conviennent pour ce type de réaction. Ainsi dans le cas d'une électrode d'or, dont le pouvoir d'adsorption des oléfines est beaucoup plus faible que celui du platine, la réaction de KOLBE en solution aqueuse ne se produit pas (alors qu'elle se produit dans les solvants alcooliques) et seul est obtenu l'oxygène.

Nous avons rappelé également dans la première partie que la réaction de KOLBE se produit avec un rendement maximum en milieu plutôt acide, en l'absence d'ions étrangers à la réaction et avec des concentrations en ions carboxylate assez élevées. Ces conditions s'expliquent par le fait qu'il est nécessaire que les intermédiaires éthyléniques, qui sont à l'origine de la formation du film polymérique, ne soient pas concurrencés par des ions minéraux ou par des ions OH^- au cours de leur adsorption sur l'électrode.

On sait notamment que la réaction de KOLBE cesse brutalement lorsque le pH de la solution devient supérieur à 11 et qu'il se produit alors la réaction d'HOFER-MOEST. Cette valeur de pH correspond à un changement du mécanisme de dégagement de l'oxygène, l'oxydation des molécules d'eau étant remplacée par l'oxydation des ions OH^-. Or les ions OH^- sont beaucoup plus fortement adsorbés sur le métal de l'électrode que les molécules d'eau et ne sont déplacés ni par les ions carboxylate ni par les intermédiaires éthyléniques qui constituent le point de départ à la formation du film hydrophobe.

De même la présence d'ions minéraux (NO_3^-, Cl^-, SO_4^{--}) diminue fortement le rendement de la réaction de KOLBE (61) car ces ions en s'adsorbant

dans la double couche bloquent un certain nombre de sites sur l'électrode qui ne sont plus disponibles pour l'adsorption des intermédiaires éthyléniques. Il existe sur l'électrode des zones mal couvertes en polymère où l'approche des molécules d'eau reste possible. La réaction de KOLBE et la réaction d'HOFER-MOEST (avec dégagement d'oxygène) peuvent alors se produire simultanément par suite d'un recouvrement tantôt hydrophobe, tantôt hydrophile sur l'électrode.

L'influence de la nature du cation sur le rendement de la réaction de KOLBE, étudiée par FIOSHIN (62), a montré que l'emploi d'un cation plus volumineux augmente légèrement le rendement de la réaction. Ce résultat s'accorde bien avec l'existence d'un film hydrophobe à la surface de l'électrode laissant diffuser certains ions. Les ions plus volumineux et également moins solvatés diffusent plus difficilement à travers le film et ne viennent pas empoisonner l'électrode, ce qui facilite la décharge des ions carboxylate. La proportion de cations dans la double couche restant faible, ce phénomène modifie cependant assez peu le rendement global de la réaction.

Enfin nous avançons que le film polymérique sur l'électrode ne se limite pas à arrêter la réaction d'oxydation de l'eau, mais qu'il intervient sur la cinétique de la réaction de KOLBE. SKELL et coll. (63) ont montré, en effet, que dans l'eau un ion carboxylate de masse moléculaire plus élevée a une constante de vitesse d'électrolyse supérieure à celle d'un ion carboxylate de masse moléculaire plus faible, tandis que dans le méthanol tous les ions carboxylate sont déchargés à la même vitesse. Nous interprétons ces résultats par le fait que l'ion carboxylate en milieu aqueux doit pour venir au contact de l'électrode diffuser à travers le film de polymère ; la cinétique de la réaction de décharge est donc alors contrôlée par la vitesse de diffusion de l'ion qui est fonction de sa structure (en fait de son volume). En milieu méthanolique la cinétique de la réaction est indépendante de la structure de l'ion carboxylate car le phénomène de diffusion à travers le film n'existe plus par suite soit de la très faible épaisseur du film, soit de son absence complète par dissolution dans le solvant.

CONCLUSION

Nos résultats montrent qu'au cours de l'oxydation anodique des ions acétate, en solution aqueuse, il se forme sur l'électrode de platine un film à base de polyéthylène lorsque le potentiel atteint la valeur critique, voisine de 2,0 V/ECS, où démarre la réaction de KOLBE.

Ce film polymérique, qui est coadsorbé sur l'électrode avec une monocouche d'oxygène, est perméable de façon sélective aux espèces électroactives. D'une part il empêche les molécules d'eau de venir se décharger sur l'électrode à cause de ses propriétés hydrophobes et arrête par conséquent le dégagement d'oxygène, d'autre part il régit la cinétique de la réaction de KOLBE en contrô - lant la vitesse de diffusion des ions carboxylate vers l'électrode.

La formation de ce film s'explique par une réaction de polymérisation de l'éthylène, créé au cours de la décharge des ions acétate puis adsorbé sur le platine. D'une façon générale la réaction de KOLBE en solution aqueuse se produit uniquement pour certaines structures de l'ion carboxylate susceptibles de conduire à des intermédiaires éthyléniques polymérisables et sur une électrode de platine, métal dont le pouvoir d'adsorption de ces éthyléniques est très élevé.

METHODES EXPERIMENTALES

Généralités.

Les réactifs utilisés sont des produits commerciaux de grande pureté. La solution d'acétate est 0,5 M respectivement en acétate de potassium et en acide acétique. Nous avons employé comme solvant de l'eau permutée de conductivité contrôlée, l'emploi d'une eau de très grande pureté ne s'étant pas révélé nécessaire.

Toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante.

Les potentiels, lorsque ce n'est pas précisé autrement, sont exprimés par rapport à l'électrode de calomel saturé.

1 - Analyse des gaz produits au cours de l'électrolyse de la solution d'acétate.

La cellule utilisée est du type de celle présentée par J.E. DUBOIS, A. MONVERNAY et P.C. LACAZE (64). Elle comporte deux compartiments de 50 cm^3 chacun, séparés par un disque de verre fritté d'une résistance électrique de l'ordre de quelque ohms (figure 15). Nous y avons adapté un système d'aspiration des gaz sur le compartiment anodique et un dispositif manométrique qui maintient une pression équivalente dans les deux compartiments. L'échantillon gazeux est prélevé à la partie supérieure du compartiment anodique à travers une capsule en plastique avec une seringue étanche au gaz (HAMILTON 1750 N). La solution dans le compartiment anodique est agitée par un barreau magnétique.

Les électrodes sont faites de grilles de platine (surface de l'anode : 13,3 cm^2) Avant chaque électrolyse elles sont lavées à l'acide nitrique concentré et chaud, à l'acide sulfurique concentré et chaud et à l'eau permutée bouillante.

Le courant d'électrolyse est fourni par une source de courant constant (1 A - 20 V) construite au laboratoire.

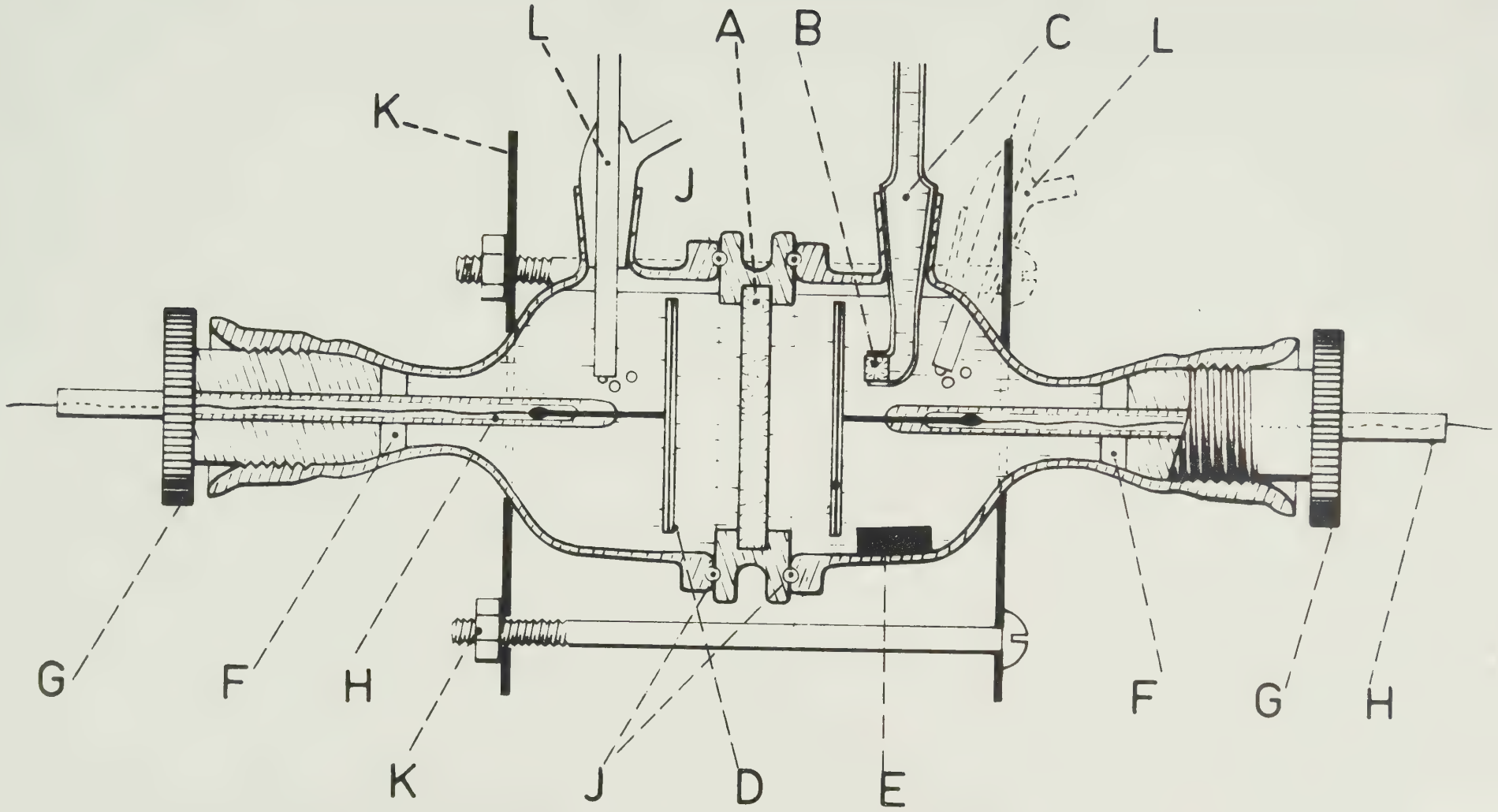


Figure 15 - Cellule d'électrolyse : A,B : disques en verre fritté ; C : électrode de référence ; D : électrode ; E : barreau aimanté (agitation) ; F : joint en Téflon ; G : joint Torion ; H : tube de pyrex ; J : surfaces rodées planes ; K : plaques de serrage ; L : barboteur.

L'analyse de l'échantillon gazeux, d'un volume de 300 µl, est effectuée par chromatographie avec un appareil Aerograph (modèle 1720), l'hélium étant le gaz vecteur. Deux colonnes A et B, montées en parallèle, sont utilisées successivement à la température de 40°C avec un débit de gaz vecteur de 47 ml/mn. Leurs caractéristiques sont les suivantes :

- colonne A : 3 ft.x 0,25 in. d'actigel (AFNOR 19-23) plus en série 9 ft.x 0,25 in. de tamis moléculaire 13 X. Temps de rétention en mn : O_2 (1,5) ; N_2 (2) ; CO (3) ; CH_4 (3,7) ; C_2H_6 (26).

- colonne B : 7 ft.x 0,25 in. d'actigel (AFNOR 19-23). Temps de rétention en mn : C_2H_6 (16,5) ; CO_2 (24) ; C_2H_4 (29,5).

Avant l'électrolyse la solution est saturée en gaz carbonique. Les analyses qui servent de test sont celles obtenues lorsqu'il n'y a plus de traces d'azote dans le mélange et que la composition du mélange gazeux a atteint une valeur stationnaire. Les pourcentages relatifs des différents gaz sont déterminés par comparaison avec des échantillons connus (surface des pics mesurée au planimètre). Un échantillon standard de gaz carbonique est injecté avant chaque analyse pour contrôler la reproductibilité de l'appareil.

Une analyse par spectrographie de masse de l'échantillon gazeux a montré qu'il ne se trouve pas de gaz autres que ceux analysés par chromatographie.

Les résultats de l'analyse sont portés dans le tableau III.

i (mA/cm^2)	% CO_2	% C_2H_6	% O_2	% CO	% CH_4	Total
2,3	16,4	0	80,8	2,7	0	99,9
4,5	11,3	0	87,6	1,1	0	100,0
6,8	10,1	0	88,4	1,8	0	100,3
9,0	44,2	5,5	47,2	2,7	0,4	100,0
11,3	62,9	28,1	5,6	1,0	2,4	100,0
13,5	65,3	28,5	2,6	0,6	3,1	100,1
15,0	65,5	30,0	1,7	0,5	2,3	100,0
17,3	65,2	31,1	1,4	0,4	1,9	100,0
22,6	65,1	32,0	0,8	0,3	1,6	99,8

Tableau III - Pourcentages de produits gazeux formés au cours de l'électrolyse d'une solution d'ions acétate en fonction de la densité du courant.

2 - Mise en évidence de la formation d'un film sur l'électrode de platine.

a - Polaromicrotribométrie.

L'appareillage utilisé pour la mesure du coefficient de frottement dynamique sur l'électrode de platine a été réalisé par notre laboratoire en collaboration avec le laboratoire du Centre Technique de l'Analyse des surfaces de frottement du C.N.R.S.

Le principe de la méthode a été exposé récemment dans la littérature et rappelé dans le 2° chapitre : aussi nous nous bornerons à décrire brièvement l'appareillage.

Description du polaromicrotribomètre

Les trois éléments essentiels de l'appareil, visible dans son entier sur la photo de la figure 16, sont :

- I - la cellule d'électrolyse sur son support mobile
- II - le moteur chargé de déplacer l'ensemble porte-cellule
- III - le système de lames élastiques en N reliées au frotteur.

I - La cellule d'électrolyse est visible en détail sur la photo de la figure 17 et sur la figure en coupe schématique (figure 18). Elle est faite de verre pyrex ; son volume utile est de 50 cm^3 environ. L'étanchéité est assurée à la base par la gaine en téflon qui moule l'électrode et qui vient s'emboiter dans une partie rodée.

La cellule est maintenue sur un support mobile par trois vis de serrage en matière plastique. Le porte-cellule est susceptible de se déplacer latéralement sous l'action d'une vis micrométrique.

II - Un mouvement de translation est imprimé à l'ensemble porte - cellule par un moteur électrique à courant continu. L'arbre de transmission est relié à l'axe du moteur par une pièce en caoutchouc pour éviter tout transfert de vibrations du moteur aux lames élastiques. La vitesse de déplacement du porte - cellule est variable entre 0,4 et 2,2 mm/mn.

III - Le frotteur utilisé dans notre cas pour la mesure du coefficient de frottement est en verre pyrex et de dimensions réduites pour ne pas gêner les lignes de courant. Il est supporté par un bras relié à un ensemble de lames élastiques en N par un cadre métallique qui, à charge nulle sur le frotteur, repose en équilibre sur la lame transversale reliant les lames élastiques (axes

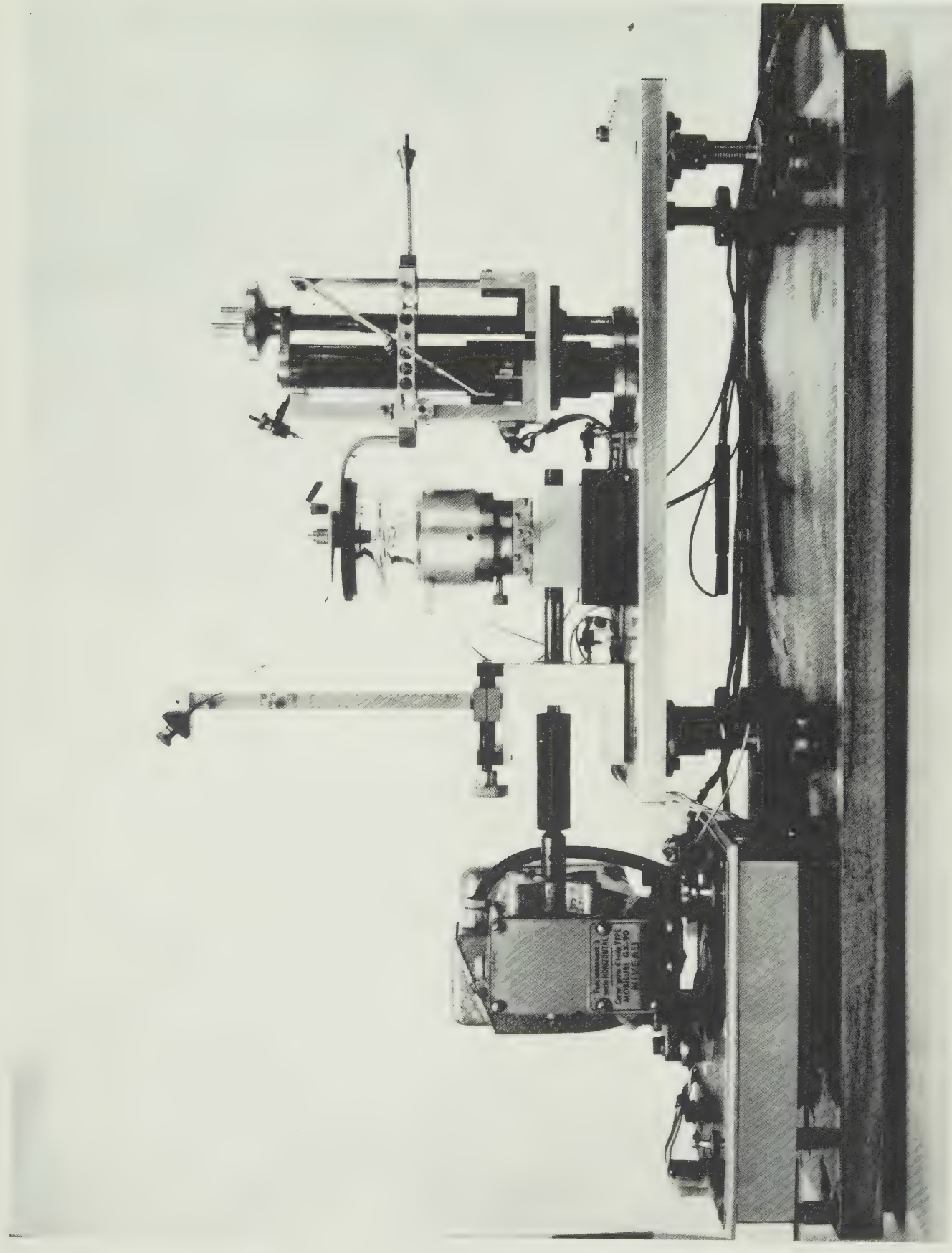


Figure 16 - Vue d'ensemble du polaromicrotribomètre

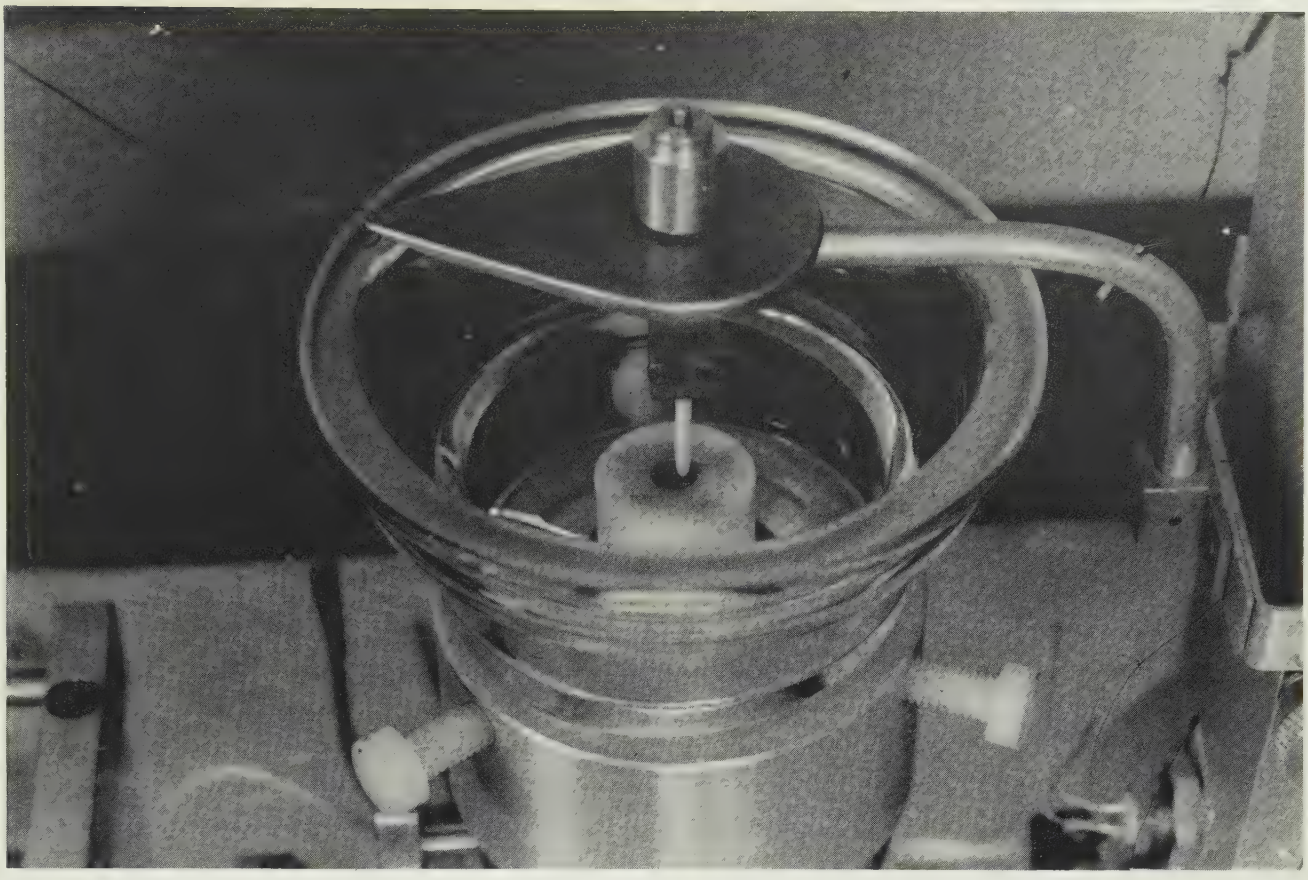


Figure 17 - Vue de la cellule sur son support

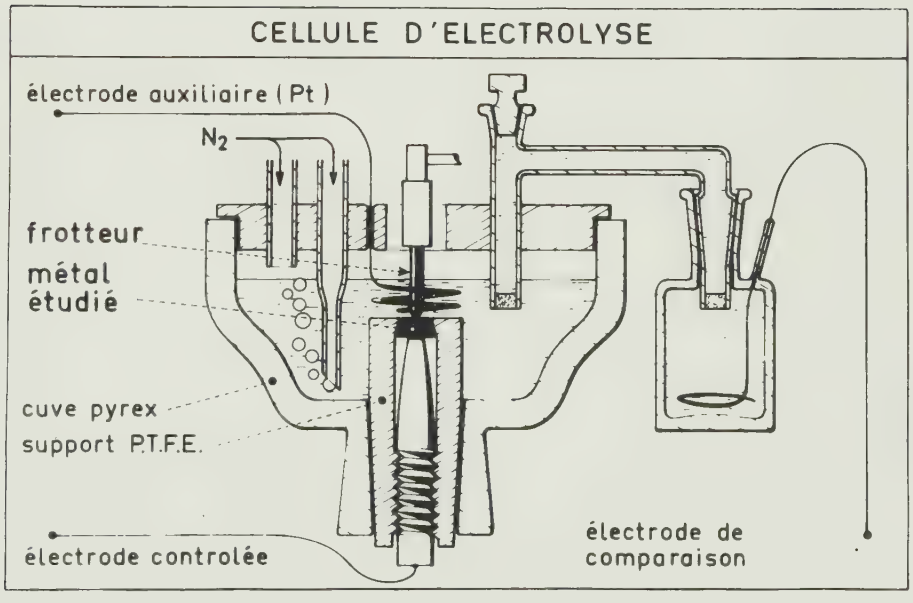


Figure 18 - Coupe schématique de la cellule

sans frottement sur les lames croisées). L'ensemble lames - frotteur peut se déplacer suivant un axe vertical de façon à amener l'extrémité du frotteur au contact de la surface de l'électrode. Au sommet du frotteur des charges, comprises entre 0,5 et 10 g sont applicables, la pression de HERTZ restant inférieure à 30 kg/mm^2.

Une languette métallique est fixée au bas d'une des lames élastiques entre deux capteurs magnétiques de déplacement capables de mesurer des varia - tions longitudinales de 2,5 μ (alimentation modulée 5 V - 3 kHz, HARTMANN et BRAUN modèle EOSE 423). La chaine d'enregistrement du frottement est la suivante : Frotteur ⟶ Lames en N ⟶ Capteurs de déplacement ⟷ Alimentation modulée ⟶ Amplificateur à fréquence porteuse ⟶ Enregistreur (HEWLETT PACKARD modèle 2 FAM).

Détermination du coefficient de frottement absolu

Etalonnage préalable de l'appareil : on suspend le bras du frotteur à une potence par un fil faisant un angle de 45° avec l'horizontale de façon à équilibrer la force de traction et la force de pesanteur créée par la masse placée au sommet du frotteur (voir la figure 16). Le déplacement de la lame élastique en résultant est amplifié et mesuré, sous forme d'une tension V_o sur l'enregistreur, à l'aide des capteurs de déplacement.

Mesure du coefficient : on abaisse le frotteur sur l'électrode métallique de façon qu'il y repose verticalement après avoir retiré le fil accroché à la potence. On met en mouvement le porte-cellule ; le déplacement de la lame élas- tique, consécutif au frottement du verre sur le métal, est mesuré sous forme d'une tension V_1 sur l'enregistreur. Le coefficient de frottement dynamique absolu du verre sur le métal est le rapport : $f_t = V_1/V_o$.

Electrodes

On utilise un montage classique à trois électrodes. L'électrode de travail est un disque de platine poli de 5 mm de diamètre moulé dans du Téflon. Avant chaque électrolyse elle est repolie avec des pâtes diamant (1 μ et 1/4 μ) avec une polisseuse mécanique (STRUERS DP 10) puis lavée au méthanol et à l'eau (agitation par ultra-son). L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé. L'électrode auxiliaire est une grille de platine entourant l'électrode de travail.

Mode opératoire

L'électrolyse à intensité contrôlée est effectuée à l'aide d'un potentiostat TACUSSEL PRT 500. La mesure de la différence de potentiel entre l'électrode contrôlée et l'électrode de référence est faite avec un électromètre KEITHLEY 640 à très haute impédance (10^{16} ohms) et suivie en fonction du temps sur un enregistreur potentiométrique CIMAPOT. Le courant d'électrolyse est mesuré avec un milliampèremètre KEITHLEY 610 B.

Avant toute polarisation on mesure la valeur du coefficient de frottement dynamique f_{t° pyrex/platine sur l'électrode. On impose ensuite à l'électrode une densité de courant constante jusqu'à la stabilisation du potentiel (écart inférieur à 5 mV en 30 mn). Le temps moyen d'électrolyse est de 2 h environ. On mesure alors la nouvelle valeur du coefficient de frottement f_{t1} sans interrompre la polarisation et on définit le coefficient de frottement, pour la densité de courant considérée, comme la différence $f_t = f_{t1} - f_{t^\circ}$. Le potentiel anodique et le coefficient de frottement sont portés ensuite sur un diagramme semi-logarithmique en fonction de la densité de courant (voir la figure 8).

Résultats

Les résultats obtenus sont portés dans le tableau IV.

Densité de courant i (mA/cm^2)	Potentiel E (V/ECS)	Coefficient de frottement
0,91	1,68	0,78
1,3	1,73	0,75
1,5	1,75	0,77
1,95	1,78	0,76
2,25	1,80	0,80
2,5	1,81	0,78
2,8	1,84	0,76
3,1	1,86	0,78
3,8	1,88	0,74
4,5	1,89	0,81
5	1,92	0,76
6,9	1,97	0,71
7,9	2,01	0,39
8,5	2,06	0,63
9	2,09	0,76
10	2,11	0,30
11,5	2,12	0,30
13	2,15	0,26
14	2,11	0,28
15	2,15	0,32
18,5	2,20	0,33
30		0,34

Tableau IV - Potentiel et coefficient de frottement en fonction de la densité de courant.

b - Microscopie électronique à balayage de champ

L'examen des électrodes par microscopie électronique à balayage de champ a été effectué au Laboratoire de Chimie Physique du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay à l'aide d'un appareil JEOL JSM U 3.

Les électrolyses sont effectuées à potentiel contrôlé à l'aide du matériel employé pour la méthode polaromicrotribométrique (voir plus haut). L'électrode de travail est constituée d'une pastille de platine de forme tronconique, serrée dans une gaine de matière plastique (FEP 100) par une tige en laiton qui assure le contact électrique. La moitié de la surface de l'électrode est recouverte par un cache étanche, ce qui assure une surface métallique de comparaison au cours de l'observation microscopique (voir sur la figure 19 le schéma de l'électrode). Avant toute électrolyse l'électrode de platine est polie sur pâte diamant comme précédemment.

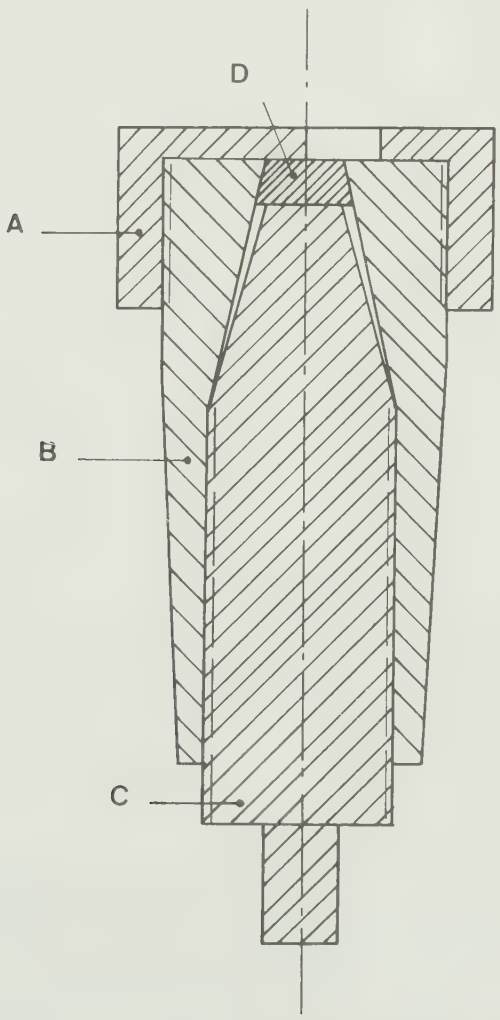


Figure 19 - Coupe schématique de l'électrode utilisée pour l'étude au microscope électronique à balayage (échelle 2). A : cache percé d'une fenêtre vissé sur la gaine en FEP 100 ; B : Gaine en FEP 100 ; C : Tige en laiton vissée dans la gaine en FEP 100 ; D : Pastille de platine de forme tronconique.

3 - Analyse du film

Pour obtenir une quantité suffisante du produit formé sur l'électrode on effectue des électrolyses de solutions d'acétate avec des électrodes planes de platine de 15 cm^2 de surface environ (densité de courant : 20 mA/cm^2) . Après deux heures d'électrolyse les électrodes sont relevées, lavées à l'eau et séchées. Le produit déposé est gratté et séché de nouveau. La quantité ainsi récupérée est très faible (0,1 mg/cm^2), aussi faut-il reconduire l'opération de nombreuses fois pour en obtenir une masse appréciable.

Résultats des analyses :

- Analyse élémentaire (effectuée par le Service Central de Microanalyse du C.N.R.S.).

  C : 78,24 % ; H : 11,01 % ; O : 9,99 %

- Spectrographie infra-rouge.

Le spectre a été effectué avec un spectrophotomètre PERKIN-ELMER 225 sur une pastille de 2 mg de composé mélangé de 300 mg de bromure de potassium. Il a montré des bandes d'absorption aux fréquences : 2960, 2935, 1730, 1465, 1385, 1115 cm^{-1}.

- Spectrographie de masse

Le spectre de masse enregistré avec un appareil THOMSON 208 à 70 eV, a montré une abondance de pics présentant une répétition périodique ; le pic moléculaire n'a pas été obtenu. Nombre de masse des pics principaux : 39, 41, 43, 45, 53, 55, 57, 59, 67, 69, 71, 73, 81, 85, 87, ...

- Spectrographie de diffraction de rayons X.

Le produit analysé s'est révélé être amorphe.

4 - Mesures galvanostatiques et potentiostatiques.

On utilise un montage classique à trois électrodes. L'électrode contrôlée est un disque de platine tournant (2000 t/m) d'un diamètre de 8/10 de mm, moulé dans une baguette de verre pyrex. Avant chaque mesure le platine est poli mécaniquement (polisseuse STRUERS) sur papier carborundum 600 puis lavé à l'eau permutée.

Les solutions ne sont pas désoxygénées.

a - Courbes de décharge galvanostatique

Le montage potentiogalvanostatique, construit dans notre laboratoire, est semblable dans le principe à celui utilisé par VISSCHER et DEVANATHAN (56). Le schéma de l'installation est montré sur la figure 20. L'ensemble permet de passer très rapidement (20.10^{-6} s) d'un régime potentiostatique à un régime galvanostatique.

L'électrode de travail est maintenue à un potentiel anodique constant pendant une durée de deux heures (temps maximum suffisant à la formation du film) puis à la suite d'une commutation très rapide une densité de courant cathodique élevée (200 mA/cm^2) lui est imposée. On choisit d'imposer un courant cathodique très élevé pour limiter le phénomène de réduction de l'oxygène en provenance de la solution. La variation du potentiel de l'électrode est alors enregistrée en fonction du temps sur un oscilloscope à balayage rapide (TEKTRONIX 502) muni d'une caméra POLAROID.

La quantité de courant Q_{red} correspondant à la réduction de l'oxygène (ou de l'oxyde) sur l'électrode (voir paragraphe I.4.a) est calculée à partir du temps de transition mesuré sur les courbes transitoires.

Les mesures ont été effectuées dans les cas de solutions d'ions acétate et d'ions citrate de pH identiques (solution tampon MERCK d'acide citrique et d'hydroxyde de sodium).

Les résultats sont portés dans les tableaux V et VI.

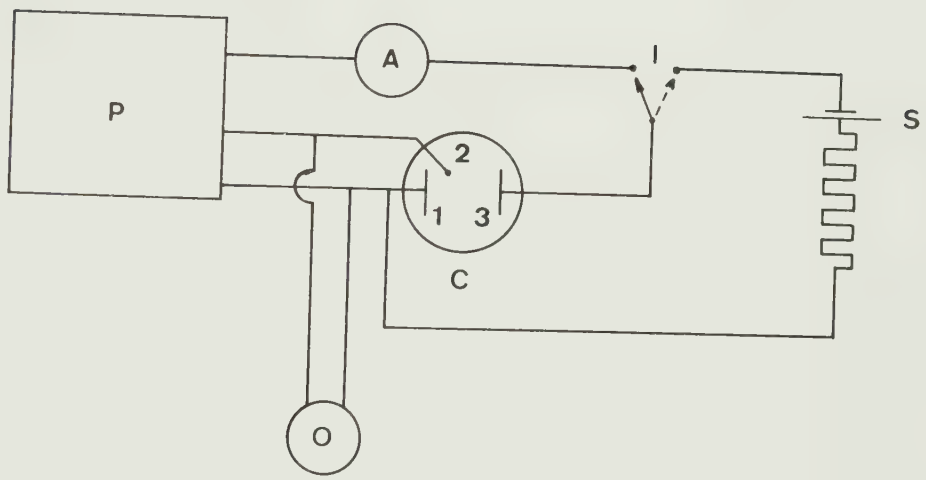


Figure 20 - Schéma de principe du montage potentiogalvanostatique. P : Potentiostat ; S : Source de courant constant ; C : Cellule (1 : électrode contrôlée ; 2 : électrode de référence ; 3 : électrode auxiliaire) ; O : Oscilloscope ; A : Milliampèremètre ; I : Interrupteur ultrarapide.

Potentiel anodique E_o (V/ECS)	Q_{red} (mC / cm^2)
1,65	3,56
1,70	3,56
1,75	3,34
1,80	3,34
1,85	3,22
1,90	3,24
1,95	3,16
2,00	3,20
2,05	3,06
2,10	3,02
2,15	2,10
2,20	2,10
2,30	2,16
2,40	2,16
2,50	2,18
2,60	2,22

Tableau V - Quantité de courant nécessaire à la réduction de l'oxygène en fonction du potentiel anodique initial (cas des ions acétate).

Potentiel anodique E_o (V/ECS)	Q_{red} (mC / cm^2)
1,70	4,8
1,80	4,9
1,85	5,2
1,90	5,2
1,95	5,5
2,00	5,6
2,10	6,0
2,20	6,0
2,30	6,5
2,40	6,9

Tableau VI - Quantité de courant nécessaire à la réduction de l'oxygène en fonction du potentiel anodique initial (cas des ions citrate).

b - Mesure du potentiel en circuit ouvert

L'électrode de travail est maintenue à un potentiel anodique constant pendant une durée de deux heures à l'aide d'un potentiostat TACUSSEL PRT 500. A l'ouverture du circuit la variation du potentiel anodique est enregistrée en fonction du temps sur un appareil CIMAPOT à travers un électromètre KEITHLEY 640 à haute impédance.

c - Courbe intensité - potentiel à potentiel contrôlé

Avec les appareils précédents on polarise l'électrode de travail de façon classique. L'intensité du courant est mesurée lorsque l'écart sur la stabilisation est inférieur à 5 % en 30 mn. Les résultats (potentiel anodique en fonction du logarithme de la densité de courant) sont visibles sur la figure 21.

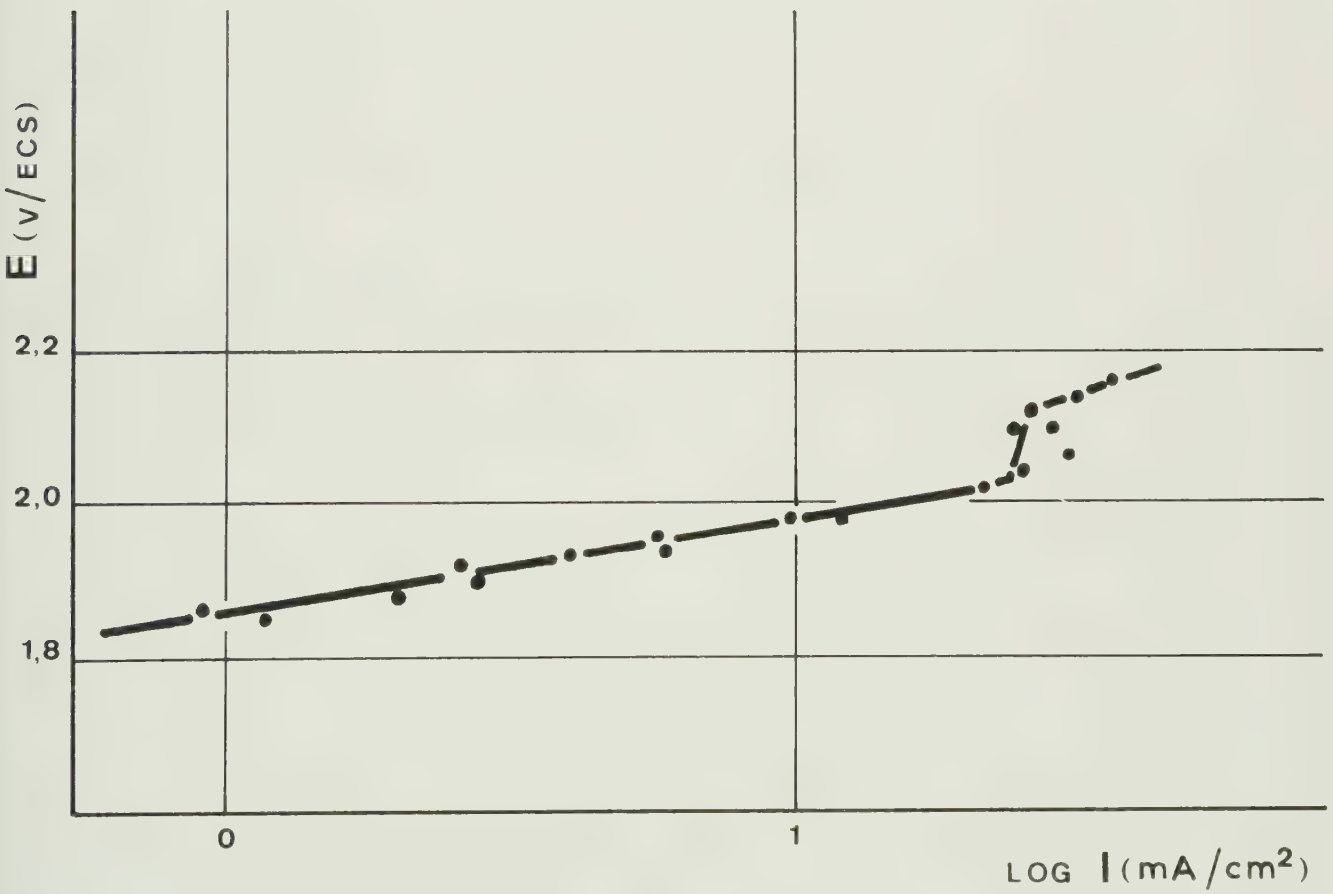


Figure 21 - Courbe intensité - potentiel à potentiel contrôlé (oxydation anodique des ions acétate en solution aqueuse) : b = 0,12 V.

CHAPITRE IV

ELECTROSYNTHESE de KOLBE en PRESENCE de DIENES CONJUGUES : ADSORPTION et INTERMEDIAIRES REACTIONNELS

- INTRODUCTION

- I. RESULTATS et INTERPRETATION

  - I.1 Produits de l'électrolyse.

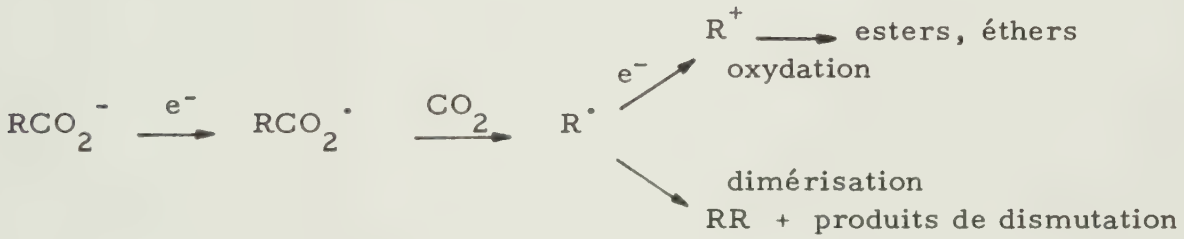
  - 1.2 Mécanismes.

- II. DISCUSSION et CONCLUSION

- METHODES EXPERIMENTALES

INTRODUCTION

L'étude de la réaction de KOLBE a fait l'objet de nombreux travaux (3 , 4) à partir desquels il ressort que l'oxydation anodique des ions carboxylate conduit par un transfert monoélectronique à la formation de radicaux alcoyle susceptibles de se dimériser ou de se dismuter. Cette réaction n'est cependant pas générale et pour certains ions carboxylate les produits formés sont soit des éthers, soit des esters et non les hydrocarbures ou les oléfines attendus (12, 65, 66, 67, 68). On rend compte de ces résultats en considérant que les radicaux intermédiaires sont oxydés en ions carbonium qui réagissent ensuite sur les entités nucléophiles en solution (voir schéma).



Cette dualité mécanistique (oxydation ou dimérisation) n'a pas reçu jusqu'à présent d'interprétation satisfaisante, mais il est apparu qu'elle est liée à la nature du matériau anodique et à la structure des ions carboxylate.

En montrant au chapitre III que la réaction de KOLBE en solution aqueuse a lieu uniquement sur une électrode de platine par suite de la formation sur l'électrode d'un film polymérique et hydrophobe, nous avons mis l'accent sur la nécessité qu'il y a à étudier les phénomènes d'adsorption des intermédiaires réactionnels à l'interface métal-solution. Dans le présent travail nous étudions l'influence du matériau anodique et celle du milieu réactionnel sur le mode d'évolution des radicaux issus de l'oxydation anodique des ions carboxylate dans les conditions expérimentales de la réaction de KOLBE. Nous avons choisi de mettre en évidence chimiquement ces intermédiaires radicalaires en les

piègeant par des diènes conjugués suivant une méthode proposée simultanément par SMITH et GILDE (31) et par LINDSEY et PETERSON (30) et d'évaluer les proportions relatives de radicaux et d'ions carbonium formés à partir de l'analyse des produits finaux. Nous avons choisi comme source initiale de radicaux l'acide isobutyrique et comme agents de piégeage le butadiène 1-3 (diène symétrique) ou l'isoprène (diène dissymétrique).

I - RESULTATS et INTERPRETATION

I.1 - Produits de l'électrolyse.

L'électrolyse de l'acide isobutyrique sur anode de platine ou sur anode d'or dans un solvant alcoolique en présence d'un diène conjugué conduit à la formation de nombreux produits en plus de ceux habituellement obtenus au cours de la réaction de KOLBE. Les résultats de nos analyses, effectuées par chromatographie en phase vapeur (voir partie expérimentale), sont portés dans les tableaux VII et VIII.

Nous avons distingués quatre catégories de produits :

a - des oléfines du type RMR résultant de l'addition de deux groupements isopropyle R au diène conjugué M. Les additions s'effectuant en 1,2 ou en 1,4 on obtient deux isomères dans le cas du butadiène (diène symétrique), l'un à chaine linéaire, l'autre à chaine ramifiée, et trois isomères dans le cas de l'isoprène (diène dissymétrique), l'un à chaine linéaire, les deux autres à chaine ramifiée. Les composés obtenus sont de configuration trans dans le cas du butadiène et de configuration cis dans le cas de l'isoprène, ce qui confirme les résultats de la littérature (30, 69, 70).

b - des diènes du type RMMR provenant de l'addition de deux groupements isopropyle R à deux diènes conjugués M. Suivant que l'addition s'effectue en 1,4

ou en 1,2 le couplage mixte conduit à la formation de plusieurs isomères ; il ne s'en forme cependant de façon appréciable que deux sur les huit attendus avec l'isoprène.

c - des diesters du type RCOOMMOCOR résultant de l'addition de deux groupements carboxylate RCOO à deux diènes conjugués M. Ces composés se forment en très faible quantités ; avec l'isoprène nous n'en avons trouvé que des traces.

d - des éthers du type RMOR' dont la formation résulte de l'addition d'un diène conjugué M au groupement isopropyle R suivie d'une réaction sur le solvant alcoolique R'OH. On obtient deux isomères avec le butadiène et quatre avec l'isoprène.

A partir de nos résultats nous avons examiné les pourcentages de produits résultant d'une addition sur le diène en position 1,4. Il apparait (tableau IX) que les pourcentages relatifs sont les mêmes avec le butadiène et l'isoprène quel que soit le solvant alcoolique utilisé, mais qu'ils diffèrent légèrement lorsqu'on modifie la nature de l'électrode (70 % de 1,4 avec le platine contre 60 % avec l'or). Nous attribuons cette différence au fait qu'avec une électrode d'or une fraction du diène est polymérisé, cette polymérisation étant favorisée principalement en 1,4.

Dans les cas d'électrolyses en présence de butadiène (tableau VII) on constate que la proportion en éthers diminue de façon importante avec une électrode de platine lorsqu'on passe du méthanol à l'isopropanol (de 22 % à 3 %) et cela au bénéfice de l'oléfine de la forme RMR.

Dans le cas de l'électrolyse en présence d'isoprène (tableau VIII) on obtient une proportion en éthers de 37 %, supérieure donc à celle obtenue par

Produits \ Solvant	Anode de Platine				Anode d'or
	MeOH (%)	EtOH (%)	n-PrOH (%)	iso-PrOH (%)	MeOH (%)
1 RR	4	10	2	2	0
2 RCOOR	4	7	3	1	8
3 $RCH_2CH(CH:CH_2)R$	10	11	15	16	10
4 $RCH_2CH:CHCH_2R$	24	28	34	38	18
5 $RCH_2CH(CH:CH_2)CH(CH:CH_2)CH_2R$	3	3	3	3	3
6 $RCH_2CH(CH:CH_2)CH_2CH:CHCH_2R$	12	8	14	14	7
7 $RCH_2CH:CHCH_2CH_2CH:CHCH_2R$	19	15	21	21	11
8 $RCOOCH_2CH(CH:CH_2)CH_2CH:CHCH_2OCOR$	0,5	0,5	-	-	0,5
9 $RCOOCH_2CH:CHCH_2CH_2CH:CHCH_2OCOR$	1	1	1	1	1
10 $RCH_2CH(CH:CH_2)OCH_3$	9				19
11 $RCH_2CH:CHCH_2OCH_3$	13				22
12 $RCH_2CH(CH:CH_2)OCH_2CH_3$		7			
13 $RCH_2CH:CHCH_2OCH_2CH_3$		10			
14 $RCH_2CH(CH:CH_2)OCH_2CH_2CH_3$			3		
15 $RCH_2CH:CHCH_2OCH_2CH_2CH_3$			4		
16 $RCH_2CH(CH:CH_2)OCH(CH_3)_2$				1	
17 $RCH_2CH:CHCH_2OCH(CH_3)_2$				2	

Tableau VII - Pourcentages des produits formés lors de l'électrolyse de l'acide isobutyrique en présence de butadiène dans un solvant alcoolique. R = iso-Pr.

		%
1	RR	1
2	RCOOR	8
18	$RCH_2CH(OCH_3)C(CH_3):CH_2$	5
19	$RCH_2C(CH_3)(OCH_3)CH:CH_2$	13
20	$RCH_2CH:C(CH_3)CH_2OCH_3$	7
21	$RCH_2C(CH_3):CHCH_2OCH_3$	12
22	$RCH_2C(CH_3):CHCH_2R$	23
23	$RCH_2C(CH_3)(R)CH:CH_2$	2
24	$RCH_2CH(R)C(CH_3):CH_2$	8
25	$RCH_2C(CH_3)(CH:CH_2)CH_2CH:C(CH_3)CH_2R$	3
26	$RCH_2C(CH_3):CHCH_2CH_2CH:C(CH_3)CH_2R$	18

Tableau VIII - Pourcentages des produits formés lors de l'électrolyse de l'acide isobutyrique en présence d'isoprène dans le méthanol (anode de platine). R = iso-Pr.

	Butadiène					Isoprène
	Anode de platine				Anode d'or	Anode de platine
Solvant	MeOH	EtOH	n-PrOH	iso-PrOH	MeOH	MeOH
% Addition 1-2	31	30,5	30	28,5	39,5	32,5
% Addition 1-4	69	69,5	70	71,5	60,5	67,5

Tableau IX - Pourcentages de produits résultant d'une addition en 1-4 ou en 1-2 sur le butadiène et l'isoprène.

électrolyse en présence de butadiène (22 %).

Avec une électrode d'or la proportion en éthers est environ le double de celle obtenue avec une électrode de platine. Signalons qu'en effectuant par ailleurs des électrolyses de l'acide isobutyrique dans des conditions similaires mais avec une anode de graphite nous n'avons obtenu aucun produit de réaction avec les diènes en solution.

I.2 - Mécanismes.

Suivant le mécanisme de la réaction de KOLBE des radicaux carboxylate et alcoyle sont formés à l'électrode de platine au cours de l'électrolyse. FIOSHIN, BAGOTSKII et coll. (71) ont montré que les diènes conjugués sont facilement adsorbés sur le platine en solution alcoolique et qu'ils s'adsorbent même préférentiellement à l'alcool. Sur la base de nos résultats, on peut avancer qu'en présence de diènes conjugués adsorbés les espèces radicalaires d'origine électrolytique donnent pas addition de nouveaux radicaux, stabilisés par résonance, donc moins réactifs, qui sont susceptibles de se dimériser ou d'additionner un second radical (suivant les réactions 1, 2, 3, 4, et 5)

1) $R^{\cdot} + M \longrightarrow RM^{\cdot}$

2) $RCOO^{\cdot} + M \longrightarrow RCOOM^{\cdot}$

3) $RM^{\cdot} + RM^{\cdot} \longrightarrow RMMR$

4) $RCOOM^{\cdot} + RCOOM^{\cdot} \longrightarrow RCOOMMOCOR$

5) $RM^{\cdot} + R^{\cdot} \longrightarrow RMR$

Ces réactions radicalaires constituent l'unique chemin permettant d'aboutir aux produits de la forme RMR, RMMR et RCOOMMOCOR.

La présence parmi les produits finaux d'éthers de la forme RMOR' peut être expliquée par contre soit par un mécanisme entièrement radicalaire, soit par un mécanisme successivement radicalaire et ionique.

Dans le cas de l'hypothèse radicalaire le processus de formation serait le résultat de l'addition du radical $RM^{\cdot}$, issu de la réaction 1, sur le radical alcoxy provenant de l'oxydation anodique de l'ion alcoolate (réaction 6).

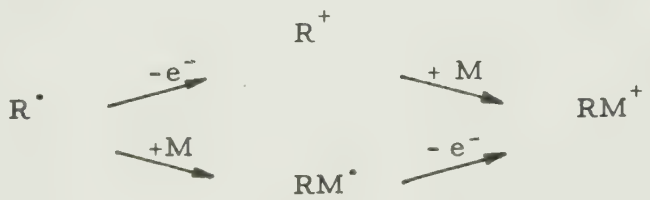
6) $R'O^{-} \longrightarrow R'O^{\cdot} + e^{-}$

7) $RM^{\cdot} + R'O^{\cdot} \longrightarrow RMOR'$

Dans le cas de l'hypothèse ionique la formation de l'éther s'effectuerait par réaction d'une espèce ionique sur le solvant alcoolique suivant :

8) $RM^{+} + R'OH \longrightarrow RMOR' + H^{+}$

l'espèce ionique provenant, soit de l'addition électrophile sur le diène M du carbocation créé par oxydation du radical alcoyle $R^{\cdot}$, soit de l'oxydation du radical intermédiaire $RM^{\cdot}$ issu de la réaction 1 suivant le schéma :



Nous pensons que l'hypothèse ionique est celle qui rend compte de la formation de ces éthers dans les conditions opératoires que nous avons utilisées. En effet l'hypothèse radicalaire repose sur la présence en solutions d'ions alcoolate et sur l'oxydation anodique de ces ions en radicaux alcoxy. FIOSHIN et coll. (72) ont montré qu'une telle oxydation en présence d'un diène conjugué conduit en

milieu basique à des hydrocarbures alcoxylés de la forme R'OMOR' et R'OMMOR', résultant de l'addition du radical $R'O^{\cdot}$ sur le diène M suivant un mécanisme semblable à celui des réactions 1, 3 et 5. Nous aurions dû obtenir par conséquent des produits semblables au cours de l'électrolyse, ce que nous n'avons pas constaté. Nous expliquons l'absence d'ions alcoolate dans notre cas par la plus faible basicité de nos solutions.

II - DISCUSSION et CONCLUSION

Nos résultats confirment l'existence de radicaux carboxylate et alcoyle $RCOO^{\cdot}$ et $R^{\cdot}$ comme espèces intermédiaires issues de l'oxydation anodique de l'ion carboxylate $RCOO^{-}$ dans les conditions de la réaction de KOLBE. Ces radicaux par addition sur les diènes conjugués, adsorbés sur l'électrode, donnent de nouveaux radicaux plus stables qui peuvent évoluer suivant des mécanismes radicalaires ou ioniques.

Nous avons montré que les réactions du type radicalaire sont favorisées sur une électrode de platine plutôt que sur une électrode d'or, lorsqu'on utilise comme diène conjugué le butadiène plutôt que l'isoprène et des solvants alcooliques de faible constante diélectrique comme l'isopropanol.

On sait que le platine est parmi les métaux de transition celui qui adsorbe le plus facilement les oléfines et dans une plus grande mesure encore les diènes conjugués (60). Nous constatons que les conditions les plus favorables aux réactions radicalaires, en compétition avec les réactions ioniques, sont celles qui correspondent à un taux de recouvrement maximum de l'électrode par le diène, le butadiène s'adsorbant mieux que l'isoprène à cause d'un effet stérique moins important, et à un abaissement maximum de la constante diélectrique du solvant alcoolique. Au contraire les réactions ioniques sont favorisées lorsque l'électrode est faiblement recouverte par les diènes conjugués et par conséquent fortement recouverte par les molécules du solvant.

Les phénomènes d'adsorption sur l'électrode contrôlent donc à notre avis l'orientation de la réaction finale vers l'un ou l'autre des mécanismes (radicalaire ou ionique).

Rappelons que sur ce sujet, qui est matière à controverse, nous avons montré au Chapitre III que la réaction de KOLBE en solution aqueuse se produit uniquement sur une électrode de platine par suite de la formation d'un film de polymère hydrophobe qui empêche l'approche des molécules d'eau. Par analogie à ces résultats nous avançons que la présence de diènes conjugués adsorbés sur l'électrode constitue un milieu organique à caractère hydrophobe qui diminue les possibilités d'approche et d'adsorption du solvant alcoolique. Dans le cas d'un recouvrement partiel de l'électrode par ce milieu des réactions radicalaires et ioniques se produisent simultanément sur l'électrode comme nous l'avons constaté. Sur les sites à concentration élevée en diènes des réactions radicalaires se produisent ; au contraire sur les sites à concentration élevée en solvant les espèces radicalaires s'oxydent sur l'électrode et donnent ensuite des réactions du type ion carbonium.

Cette dualité mécanistique, qui repose sur la nature des produits adsorbés sur l'électrode, explique la formation de produits secondaires au cours de la réaction de KOLBE. D'une façon générale par oxydation anodique des acides carboxyliques on obtient deux types de réaction suivant les conditions opératoires employées : ou bien la réaction de KOLBE proprement dite du type radicalaire (dimérisation des radicaux alcoyle), ou bien la réaction d'HOFER-MOEST (6) du type ionique qui conduit le plus souvent à des alcools ou à des éthers. La réaction d'HOFER-MOEST se produit à des potentiels anodiques faibles, en milieu basique et en présence d'ions étrangers à la réaction, à l'inverse de la réaction de KOLBE. Ces dernières conditions sont connues pour faciliter la désorption des produits hydrocarbonés sur l'électrode et créeent par conséquent un milieu hydrophile au niveau de l'électrode qui favorise l'oxydation des espèces radicalaires.

En conclusion l'oxydation anodique d'ions carboxylate conduit, dans les conditions de la réaction de KOLBE, à des intermédiaires radicalaires qui sont susceptibles d'évoluer ensuite vers des réactions radicalaires ou ioniques suivant la nature des espèces adsorbées sur l'électrode. Si les espèces adsorbées créent sur l'électrode un milieu faiblement polaire, à caractère hydrophobe, les réactions radicalaires (dimérisation, addition) sont favorisées ; dans le cas contraire les intermédiaires radicalaires s'oxydent sur l'électrode et réagissent sur le solvant. On comprend que l'issue de la réaction puisse être contrôlée en agissant sur les facteurs expérimentaux qui déterminent les phénomènes d'adsorption tels la nature de l'électrode et la nature du milieu (solvant, ions en solution).

METHODES EXPERIMENTALES

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un appareil LEITZ WETZLAR (modèle III G) à partir du liquide pur. Les spectres de RMN ont été réalisés en solution dans le tétrachlorure de carbone avec soit un appareil VARIAN A-60, soit avec un appareil JEOL C-60 HL, le tétraméthylsilane étant pris comme référence interne. Les spectres de masse ont été réalisés avec un appareil THOMSON, modèle 208, à 70 eV. Les chromatographies en phase vapeur ont été effectuées sur un appareil AEROGRAPH 1720 pour l'analyse et sur un appareil AEROGRAPH Autoprep pour la récupération.

Les produits utilisés sont des produits commerciaux de grande pureté.

Technique opératoire générale.

La cellule d'électrolyse utilisée a été décrite précédemment (64). Elle comporte deux compartiments séparés, de 50 cm^3 chacun, plongeant dans un bain à 0°C. Les électrodes sont faites de grilles de métal (platine ou or) d'une surface réelle de 13 cm^2 environ. La solution est agitée dans le compartiment anodique par un agitateur magnétique. Le courant d'électrolyse est fourni soit par une source de courant constant (1A-20V) construite au laboratoire, soit par une source de courant constant SORENSEN (Nobatron DCR 150V-5A).

Electrolyses.

1) Electrolyse de l'acide isobutyrique dans le méthanol en présence de butadiène (électrode de platine).

8,8 g d'acide, soit 0,1 mole, sont dissous dans le méthanol. 5,6 g de potasse, soit 0,1 mole, sont ajoutés à la solution méthanolique. On complète le volume à 100 cm^3 avec du méthanol. La solution, qui est traversée en permanence par un courant modéré de butadiène-1,3 est ensuite électrolysée pendant 150 mn sous une intensité constante de 0,5 ampère. Après arrêt de l'électrolyse le contenu du compartiment anodique est versé dans 250 cm^3 d'eau froide. Par décantation centrifugée on isole 1,1 g d'un liquide organique contenant les produits non gazeux de l'électrolyse. L'analyse chromatographique en phase gazeuse du mélange, sur colonne Apiezon L (de 90° à 200°C avec une vitesse de chauffe de 4°C/mn), indique la présence d'un grand nombre de composés. Leur séparation est effectuée par plusieurs passages du mélange initial sur colonnes Apiezon L à 140°C et Carbowax 20 M à 110°C.

Caractérisation des produits.

- (1) Diméthyl-2,3 butane.

Identifié par comparaison de ses propriétés avec celles du produit commercial.

- (2) Isobutyrate d'isopropyle.

Identifié par comparaison de ses propriétés avec celles du produit commercial.

- (3) Isopropyl-3 méthyl-5 hexène-1.

Spectre IR: $\nu_{C=C}$ = 1645 cm^{-1} ; $\nu_{=CH}$ = 3080 cm^{-1} ;δ CH = 1000 - 910 cm^{-1}. Spectre de RMN : 2 CH_3 doublet à 0,82 ppm; 2 CH_3 doublet à 0,95 ppm; 5 H mal résolu centré sur 1,4 ppm; 3 H mal résolu centré sur 5,0 ppm.

- (4) Diméthyl-2,7 octène-4 trans.

Spectre IR : $\nu_{C=C}$ = 1645 cm^{-1};δ CH = 968 cm^{-1}. Spectre de RMN : 4 CH_3 doublet à 0,87 ppm; 6 H mal résolu centré sur 1,8 ppm; 2 CH triplet massif à 5,32 ppm. Spectre de masse : M = 140 (théorique), pic moléculaire m/e = 140.

Analyse $C_{10}H_{20}$: Calc.% : C 85,7 H 14,3

Tr. : 86,0 14,0

- (5) Diisobutyl-3,4 hexadiène-1,5.

Spectre IR : $\nu_{C=C}$ = 1640 cm^{-1}; $\nu_{=CH}$ = 3090 cm^{-1};δ CH = 998 - 913 cm^{-1}.

Analyse $C_{14}H_{26}$: Calc.% : C 86,6 H 13,4

Tr. : 86,49 13,41

- (6) Isobutyl-3 méthyl-8 nonadiène-1,5 trans.

Spectre IR : $\nu_{C=C}$ = 1635 cm^{-1}; $\nu_{=CH}$ = 3060 cm^{-1};δ CH = 993 - 963 - 907 cm^{-1}. Spectre de masse : M = 194 (théorique), pic moléculaire m/e = 194.

Analyse $C_{14}H_{26}$: Calc.% : C 86,6 H 13,4

Tr. : 86,18 13,76

- (7) Diméthyl-2,11 dodécadiène-4,8 trans, trans.

Spectre IR : $\nu_{C=C}$ = 1665 cm^{-1};δ CH = 963 cm^{-1}.

Analyse $C_{14}H_{26}$: Calc.% : C 86,6 H 13,4

Tr. : 86,26 13,87

- (8) Di-O-isobutyryl-1,6 vinyl-2 hexène-4 trans.

Spectre IR : $\nu_{C=C}$ = 1640 cm^{-1}; $\nu_{=CH}$ = 3075 cm^{-1};δ CH = 989 - 973-923 cm^{-1};δ COC = 1193 cm^{-1}; $\nu_{C=O}$ = 1730 cm^{-1}. Spectre de masse : M = 282 (théorique), pic moléculaire m/e = 282.

- (9) Di-O-isobutyryl-1,8 octadiène-2,6 trans, trans.

Spectre IR :δ CH = 973 cm^{-1}; $\nu_{C=O}$ = 1738 cm^{-1};δ COC = 1191 cm^{-1}. Spectre de masse : M = 282 (théorique), pic moléculaire m/e = 282.

- (10) Méthoxy-3, méthyl-5 hexène-1.

Spectre IR : $\nu_{C=C}$ = 1645 cm^{-1}; $\nu_{=CH}$ = 3084 cm^{-1};δ CH = 993 - 918 cm^{-1}; νCOC = 1103 cm^{-1}. Spectre de RMN : 2 CH_3 doublet à 0,90 ppm; 3 H mal résolu centré sur 1,4 ppm; 1 CH_3 singulet à 3,19 ppm; 1 CH mal résolu centré sur 3,4 ppm; 3 H mal résolu centré sur 5,2 ppm.

- (11) Hexènyl-2 trans méthyl-5 méthyl éther.

Spectre IR : $\nu_{C=C}$ = 1672 cm^{-1};δ CH = 963 cm^{-1}; νCOC = 1100 cm^{-1}. Spectre de RMN : 2 CH_3 doublet à 0,87 ppm; 3 H mal résolu centré sur 1,8 ppm; 1 CH_3 singulet à 3,20 ppm; 1 CH_2 doublet à 3,76 ppm; 2 CH triplet massif à 5,50 ppm.

Analyse $C_8H_{16}O$: Calc. % : C 75,00 H 12,5

Tr. : 74,94 12,68

2) Electrolyse de l'acide isobutyrique dans l'éthanol en présence de butadiène (électrode de platine).

Le mode opératoire est le même que précédemment. La solution est électrolysée pendant 320 mn sous une intensité constante de 0,35 ampère. On isole 1,0 g d'un liquide organique contenant les produits issus de l'électrolyse. L'analyse chromatographique indique la présence des composés précédents à l'exception des éthers méthyliques remplacés par (12) et (13).

- (12) Ethoxy-3 méthyl-5 hexène-1.

Spectre IR : $\nu_{C=C}$ = 1636 cm^{-1}; $\nu_{=CH}$ = 3060 cm^{-1}; δ CH = 992 - 921 cm^{-1}; ν COC = 1088 cm^{-1}.

- (13) Hexènyl-2 trans méthyl-5 éthyl éther.

Spectre IR : $\nu_{C=C}$ = 1670 cm^{-1}; δ CH = 974 cm^{-1}; ν COC = 1107 cm^{-1}.

Spectre de RMN : 2 CH_3 doublet à 0,86 ppm; 1 CH_3 triplet à 1,10 ppm; 3 H massif de 1,4 à 2,1 ppm; 1 CH_2 quadruplet à 3,35 ppm; 1 CH_2 doublet à 3,83 ppm; 2 CH triplet massif à 5,52 ppm.

3) Electrolyse de l'acide isobutyrique dans le propanol en présence de butadiène (électrode de platine).

Le mode opératoire est le même qu'en 1). La solution est électrolysée pendant 315 mn sous une intensité constante de 0,3 ampère. On isole 1,0 g d'un liquide organique contenant les produits issus de l'électrolyse. L'analyse chromatographique indique la présence des composés analysés en 1) à l'exception des éthers méthyliques remplacés par (14) et (15).

-(14) Propoxy-3 méthyl-5 hexène-1.

Spectre IR : $\nu_{C=C}$ = 1638 cm^{-1}; $\nu_{=CH}$ = 3065 cm^{-1}; δ CH = 994 - 923 cm^{-1}; ν COC = 1090 cm^{-1}.

- (15) Hexènyl-2 trans méthyl-5 propyl éther.

Spectre IR : δ CH = 970 cm^{-1}; ν COC = 1100 cm^{-1}.

Analyse $C_{10}H_{20}O$: Calc. % : C 76,9 H 12,8

Tr. : 76,63 12,83

4) Electrolyse de l'acide isobutyrique dans l'isopropanol en présence de butadiène (électrode de platine).

Le mode opératoire est le même qu'en 1). La solution est électrolysée

pendant 300 mn sous une intensité constante de 0,2 ampère. On isole 0,73 g d'un liquide organique contenant les produits issus de l'électrolyse. L'analyse chromatographique indique la présence des composés analysés en 1) à l'exception des éthers méthyliques remplacés par (16)et (17).

- (16) Isopropoxy-3 méthyl-5 hexène-1.

Spectre IR : $\nu_{C=C}$ = 1640 cm^{-1}; $\nu_{=CH}$ = 3069 cm^{-1};δ CH = 993 - 920 cm^{-1}; ν COC = 1092 cm^{-1}.

- (17) Hexènyl-2 trans méthyl-5 isopropyl éther.

Spectre IR :δ CH = 972 cm^{-1};ν COC = 1125 cm^{-1}.

5) Electrolyse de l'acide isobutyrique dans le méthanol en présence de butadiène (électrode d'or).

Le mode opératoire est le même qu'en 1). La solution est électrolysée pendant 220 mn sous une intensité constante de 0,5 ampère. On isole 0,41 g d'un liquide organique contenant les produits issus de l'électrolyse. L'analyse chromatographique indique la présence des composés analysés en 1). Nous avons constaté la présence dans le compartiment anodique d'une faible quantité d'un solide noir dont l'aspect et les propriétés physiques sont analogues à ceux des polymères du butadiène.

6) Electrolyse de l'acide isobutyrique dans le méthanol en en présence d'isoprène (électrode de platine).

8,8 g d'acide, soit 0,1 mole, sont dissous dans le méthanol. 5,6 g de potasse, soit 0,1 mole, et 3,4 g d'isoprène, soit 0,05 mole, sont ajoutés à la solution méthanolique. On complète le volume à 100 cm^3 avec du méthanol. La solution est ensuite électrolysée pendant 400 mn sous une intensité constante de 0,4 ampère. Après arrêt de l'électrolyse le contenu

du compartiment anodique est versé dans 250 cm^3 d'eau froide. Par décantation centrifugée on isole 0,4 g d'un liquide organique contenant les produits non gazeux issus de l'électrolyse. L'analyse chromatographique en phase gazeuse du mélange sur colonne Apiezon L indique la présence d'une dizaine de composés. Leur séparation est effectuée par plusieurs passages du mélange initial sur colonnes Apiezon L (longueur 30 pieds) à 160°C et Carbowax 20 M (longueur 10 pieds) à 120°C.

Caractérisation des produits.

- (18) Diméthyl-2,5 méthoxy-3 hexène-1.

Spectre IR : $\nu_{C=C}$ = 1640 cm^{-1}; $\nu_{=CH}$ = 3060 cm^{-1}; δ CH = 900 cm^{-1}; ν COC = 1098 cm^{-1}. Spectre de RMN : 2 CH_3 doublet à 0,90 ppm; 3 H massif de 1,1 à 1,8 ppm; 1 CH_3 singulet à 1,65 ppm; 1 CH_3 singulet à 3,15 ppm; 1 CH triplet à 3,5 ppm; 1 CH_2 singulet massif à 4,89 ppm.

- (19) Diméthyl-3,5 méthoxy-3 hexène-1.

Spectre IR : $\nu_{C=C}$ = 1634 cm^{-1}; $\nu_{=CH}$ = 3065 cm^{-1}; δ CH = 995 - 921 cm^{-1}; ν COC = 1086 cm^{-1}. Spectre de RMN : 2 CH_3 doublet à 0,90 ppm; 1 CH_3 singulet à 1,20 ppm; 1 CH_2 doublet à 1,40 ppm; 1 CH mal résolu de 1,5 à 1,9 ppm; 1 CH_3 singulet à 3,08 ppm; 3 H centré sur 5,4 ppm. Spectre de masse: M = 142 (théorique), pic moléculaire m/e = 142.

Analyse $C_9H_{18}O$: Calc. %: C 76,05 H 12,67

Tr. : 76,17 12,61

- (20) Diméthyl-2,5 hexènyl-2 cis méthyl éther.

Spectre IR : $\nu_{C=C}$ = 1666 cm^{-1}; δ CH = 958 - 917 cm^{-1}; ν COC = 1098 cm^{-1}. Spectre de RMN : 2 CH_3 doublet à 0,90 ppm; 1 CH_3 singulet à 1,60 ppm; 1 CH mal résolu de 1,4 à 1,7 ppm; 1 CH_2 quadruplet à 1,88 ppm; 1 CH_3 singulet à 3,16 ppm; 1 CH_2 singulet à 3,72 ppm; 1 CH triplet à 5,35 ppm. Spectre de masse : M = 142 (théorique), pic moléculaire à m/e = 142.

Analyse $C_9H_{18}O$: Calc. %. : C 76,05 H 12,67

Tr. : 76,09 12,65

- (21) Diméthyl-3,5 hexènyl-2 cis méthyl éther.

Spectre IR : $\nu_{C=C}$ = 1666 cm^{-1}; δ CH = 955 - 915 cm^{-1}; ν COC = 1100 cm^{-1}. Spectre de RMN : 2 CH_3 doublet à 0,94 ppm; 1 CH_3 singulet à 1,65 ppm; 1 CH mal résolu de 1,5 à 2,1 ppm; 1 CH_2 doublet massif à 1,92 ppm; 1 CH_3 singulet à 3,26 ppm; 1 CH_2 doublet à 3,89 ppm; 1 CH triplet à 5,29 ppm. Spectre de masse : M = 142 (théorique), pic moléculaire m/e = 142.

Analyse $C_9H_{18}O$: Calc. % : C 76,05 H 12,67

Tr. : 76,10 12,64

- (22) Triméthyl-2,4,7 octène-4 cis.

Spectre IR : $\nu_{C=C}$ = 1665 cm^{-1}. Spectre de RMN : 2 CH_3 doublet à 0,95 ppm; 2 CH_3 doublet à 1,10 ppm; 1 CH_3 singulet à 1,69 ppm; 6 H mal résolu de 1,5 à 2,2 ppm; 1 CH triplet à 5,25 ppm. Spectre de masse : M = 154 (théorique), pic moléculaire m/e = 154.

Analyse : $C_{11}H_{22}$: Calc. % : C 85,70 H 14,30

Tr. : 85,63 14,39

- (23) Diméthyl-3,5 isopropyl-3 hexène-1.

Spectre IR : $\nu_{C=C}$ = 1635 cm^{-1}; $\nu_{=CH}$ = 3065 cm^{-1}; δ CH = 1008 - 908 cm^{-1}. Spectre de RMN : 15 H massif de 0,6 à 0,9 ppm; 1 CH_2 doublet à 1,1 ppm; 2 CH massif complexe de 1,3 à 2 ppm; 3 H centré sur 5,3 ppm.

- (24) Diméthyl-2,5 isopropyl-3 hexène-1.

Spectre IR : $\nu_{C=C}$ = 1639 cm^{-1}; $\nu_{=CH}$ = 3050 cm^{-1}; δ CH = 887 cm^{-1}. Spectre de masse : M = 154 (théorique), pic moléculaire m/e = 154.

- (25) Isobutyl-3 triméthyl-3,6,8 nonadiène-1,5 cis.

Spectre IR : $\nu_{C=C}$ = 1635 cm^{-1}; $\nu_{=CH}$ = 3065 cm^{-1}; δ CH = 1005 - 909 cm^{-1}.

- (26) Tétraméthyl-2,5,8,11 dodécadiène-4,8 cis, cis.

Spectre IR : $\nu_{C=C}$ = 1660 cm^{-1}. Spectre de masse : M = 222 (théorique),

pic moléculaire m/e = 222.

Analyse : $C_{16}H_{30}$: Calc. % : C 86,50 H 13,50

Tr. : 86,34 13,39

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail était d'apporter des résultats nouveaux concernant les points les plus litigieux du mécanisme de la réaction de KOLBE tels que la nature des intermédiaires réactionnels, l'enchainement des réactions, le rôle de la nature du matériau anodique.

On peut considérer que ce but a été atteint dans la mesure où nous avons montré, dans le cas de l'électrolyse en solution aqueuse des ions acétate, que l'inhibition de la réaction de formation de l'oxygène est due à la présence sur l'électrode de platine d'un film polymérique et hydrophobe. Cette démonstration originale nous a permis d'expliquer l'influence de divers facteurs expérimentaux et structuraux qui font la particularité de la réaction de KOLBE.

Par ailleurs l'étude que nous avons effectuée sur la nature des intermédiaires réactionnels a d'une part confirmé l'existence de radicaux carboxylate et alcoyle, et d'autre part montré comment ces radicaux, après addition sur des diènes conjugués, conduisent à des radicaux secondaires qui se transforment par des mécanismes radicalaires ou ioniques selon le degré d'adsorption sur l'électrode de composés à caractère hydrophobe ou hydrophile.

Mais ce travail a contribué également à l'approche d'une meilleure connaissance des phénomènes à l'interface électrode-solution. Nous avons dû, en effet, pour obtenir les résultats précédents, réaliser, développer ou utiliser plusieurs techniques nouvelles ou récentes, tant dans le domaine de l'électro - chimie (montage potentiogalvanostatique) que dans le domaine de la physicochimie des surfaces (polaromicrotribométrie, microscopie électronique à balayage) dont nous avons contrôlé l'efficacité et apprécié les possibilités.

Sur l'exemple de la réaction de KOLBE nous avons senti l'importance qu'il y a d'étudier de façon très complète la nature et l'état de surface de l'électrode, l'existence d'intermédiaires ou de films adsorbés, pour saisir le mécanisme d'une réaction électrochimique. Compte tenu de l'intérêt que semblent montre les films polymériques adsorbés sur métaux, nous envisageons dans une prochaine étape de développer une recherche appliquée à la résolution des problèmes de protection et de lubrification des surfaces métalliques par greffage de polymères.

Dans ce but nous avons assumé la responsabilité de la construction d'u nouvel appareil de polaromicrotribométrie aux performances accrues (figure 22) et nous avons entrepris un travail de recherche des conditions de formation de films stables par voie électrochimique sur des métaux ordinaires comme le fer.

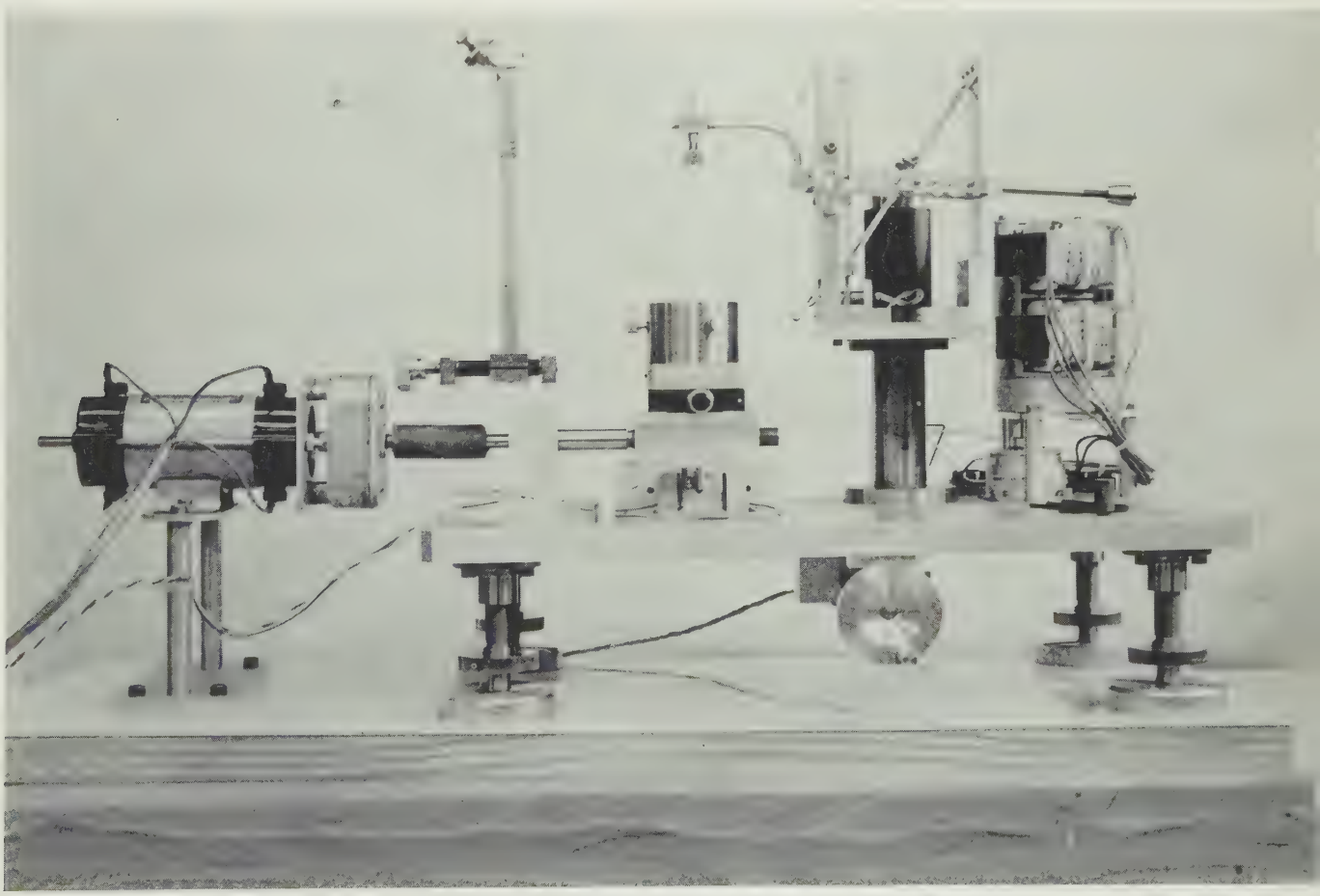


Figure 22 - Vue d'ensemble du polaromicrotribomètre (deuxième génération)

BIBLIOGRAPHIE

(1) H. KOLBE, Ann. Chem., 1849, 69, 257.

(2) B.C.L. WEEDON, Advances in Organic Chemistry, Interscience Publishers, New York, 1960, T.1, p.1.

(3) A.K. VIJH et B.E. CONWAY, Chem. Rev., 1967, 67, 623.

(4) L. EBERSON, The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters, Interscience Publishers, New York, 1969, p.53.

(5) A.P. TOMILOV, S.G. MAIRANOVSKII, M.Ya. FIOSHIN et V.A. SMIRNOV, The electrochemistry of organic compounds, Halsted Press, New York, 1972, p.366.

(6) H. HOFER et M. MOEST, Ann. Chem., 1902, 323, 285.

(7) S. GLASSTONE et A. HICKLING, J. chem. Soc., 1934, 1878; 1936, 820.

(8) T. DICKINSON et W.F.K. WYNNE-JONES, Trans. Faraday. Soc. 1962, 58, 382, 388, 400.

(9) D.H. GESKE, J. electroanal. chem., 1960, 1, 502.

(10) C.D. RUSSEL et F.C. ANSON, Anal. Chem., 1961, 33, 1282.

(11) L. EBERSON et K. NYBERG, Acta chem. scand., 1964, 18, 1568.

(12) E.J. COREY, N.L. BAULD, R.T. LALONDE, J. CASANOVA et E.T. KAISER, J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 2645.

(13) L. RAND et A.F. MOHAR, J.org. chem., 1965, 30, 3156, 3885.

(14) M. FINKELSTEIN et R.C. PETERSEN, J. org. chem., 1960, 25, 136.

(15) S.D. ROSS, M. FINKELSTEIN et R.C. PETERSEN, J. amer. chem. Soc., 1964, 86, 4139.

(16) C.L. WILSON et W.T. LIPPINCOT, J. amer. chem. Soc., 1956, 78, 4290.

(17) W.A. BONNER et F.D. MANGO, J.org, chem. 1964, 29, 1367.

(18) B.E. CONWAY et M. DZIECIUCH, Canad. J. Chem., 1963, 41, 21, 38, 55.

(19) C. SCHALL, Z. Elektrochem., 1896, 3, 83.

(20) F. FICHTER, Trans. Electrochem. Soc., 1929, 56, 8; 1939, 75, 309.

(21) S. GLASSTONE et A. HICKLING, Chem. Rev., 1939, 25, 407.

(22) A. HICKLING, Quart. Rev., 1949, 3, 121.

(23) B.E. CONWAY et A.K.J. VIJH, J. phys. Chem., 1967, 71, 3637.

(24) A. CRUM-BROWN et J. WALKER, Ann. Chem., 1891, 261, 107.

(25) L. EBERSON, Acta chem. scand., 1959, 13, 40, 203; 1963, 17, 1196.

(26) L. EBERSON, Acta chem. scand., 1963, 17, 2004.

(27) G. CHARLOT, Les réactions en solution, Masson et Cie., Paris, 1963.

(28) M. FLEISCHMANN, J.R. MANSFIELD et Lord WYNNE-JONES, J. electroanal. chem., 1965, 10, 522.

(29) L.A. MIRKIND, M.Ya. FIOSHIN et V.I. ROMANOV, Zh. fiz. Khim., 1964, 38, 2217.

(30) R.V. LINDSEY et M.I. PETERSON, J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 2073.

(31) W.B. SMITH et H. GILDE, J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 5325.

(32) S. GOLDSCHMIDT et E. STOCKL, Chem. Ber., 1952, 85, 630.

(33) W.B. SMITH et D.T. MANNING, J. Polymer Sci., 1962, 59, S 45.

(34) WALLING, Free Radicals in Solution, John Wiley and Sons, New York, 1957, p.581.

(35) F. FICHTER et F. METZ, Helv. chim. Acta, 1936, 19, 880.

(36) H. BREEDERVELD et E.C. KOOYMAN, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1957, 76, 297.

(37) L. EBERSON, Electrochim. Acta, 1967, 12, 1473.

(38) J.O'M. BOCKRIS, A. DAMJANOVIC et W.E. O'GRADY, J. Colloid. Sci. 1970, 34, 387.

(39) S.H. KIM, W.K. PAIK et J.O'M. BOCKRIS, Surface Science, 1972, 33, 617.

(40) F. CHAO, M. COSTA et A. TADJEDDINE, Bull. Soc. chim., 1971, p.2465.

(41) a- R.L. COTTINGTON, E.G. SHAFRIN et W.A. ZISMAN, J. Phys. chem., 1958, 62, 513.

b- W.A. ZISMAN, Adhesion and Cohesion, P. WEISS, Elsevier, Amsterdam, 1962, p.176.

(42) F.P. BOWDEN et D. TABOR, The Friction and Lubrification of Solids, Part II, Oxford Univ. Press, London, 1964.

(43) J.M. CESBRON, R. COURTEL, J.E. DUBOIS, M. HERLEM et P.C. LACAZE, C.R. Acad. Sci., 1968, 266 C, 1667.

(44) J.M. CESBRON, R. COURTEL, J.E. DUBOIS et P.C. LACAZE, C.R. Acad. Sci., 1969, 268 C, 1985.

(45) V. BRUSIC, Thèse, Université de Pennsylvannie, Philadelphie, 1970.

(46) R. PARSONS et W.H.M. VISSCHER, J. electroanal. chem., 1972, 36, 329.

(47) T. BIEGLER et R. WOODS, J. electroanal. chem., 1969, 20, 73.

(48) B.E. CONWAY et LALIBERTE, Symposia of the Faraday Society n°4, Optical Studies of Adsorbed Layers at Interfaces, Londres, 1970, p. 135.

(49) J.E. DUBOIS et F. BRUNO, C.R. Acad. Sci., 1970, 271 C, 791.

(50) F. BRUNO et J.E. DUBOIS, Electrochim. Acta, 1972, 17, 1161.

(51) K. SUGINO, T. SEKINE et N. SATO, Electrochem. Technol., 1963, 1, 112.

(52) D.F.A. KOCH et R. WOODS, Electrochim. Acta, 1968, 13, 2101.

(53) J.H. RALEY, L.M. PORTER, F.F. RUST et W.E. VAUGHAN, J. amer. chem. Soc., 1951, 73, 15.

(54) R. WOODS, J. electroanal. chem., 1969, 21, 457.

(55) C.C. SCHUBERT, C.L. PAGE et B. RALPH, Electrochim. Acta, 1973, 18, 33.

(56) W. VISSCHER et M.A.V. DEVANATHAN, J. electroanal. chem., 1964, 8, 127.

(57) J.P. HOARE, Electrochim. Acta, 1966, 11, 203.

(58) J.O'M. BOCKRIS et A.K.N. REDDY, Modern Electrochemistry, Plenum, New York, 1970, p.1161.

(59) Am. chem. Soc. Fuel Cell Symposium, N.J., 1965, Academic Press, New York, 1970.

(60) J.O'M. BOCKRIS et A.K.N. REDDY, Modern Electrochemistry, Plenum New York, 1970, p.1103.

(61) A.P. TOMILOV, S.G. MAIRANOVSKII, M.Ya. FIOSHIN et V.A. SMIRNOV, The electrochemistry of organic compounds, Halsted Press, New York, 1972, p.386.

(62) M.Ya. FIOSHIN, Yu.B. VASILEV et E.G. GAGINKINA, Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., 1960, 135, 909.

(63) P.H. REICHENBACHER, M.Y. LIU et P.S. SKELL, J. amer. chem. Soc., 1968, 90, 1816.

(64) J.E. DUBOIS, A. MONVERNAY et P.C. LACAZE, Electrochim. Acta, 1970, 15, 315.

(65) W.A. BONNER et F.D. MANGO, J.org. Chem., 1964, 29, 430.

(66) N.L. WEINBERG et H.R. WEINBERG, Chem. Rev., 1968, 68, 623.

(67) J.M. KORNPROBST, A. LAURENT et E. LAURENT-DIEUZEIDE, Bull. Soc. chim., 1968, p.3657.

(68) P.H. REICHENBACHER, M.D. MORRIS et P.S. SKELL, J. amer. chem. Soc., 1968, 90, 3432.

(69) S. GOLDSCHMIDT et E. STOCKL, Chem. Ber., 1952, 85, 630.

(70) M.A. KHRIZOLITOVA, L.A. MIRKIND et M.Ya. FIOSHIN, Zh. Org. Khim., 1968, 10, 1705.

(71) M.A. KHRIZOLITOVA, L.A. MIRKIND, Yu.B. VASILEV, M.Ya. FIOSHIN et V.S. BAGOTSKII, Electrokhimiya, 1972, 8, (4), 548; 1972, 8, (7), 1004.

(72) M.Zh. ZHURINOV, L.A. MIRKIND et M.Ya. FIOSHIN, Electrokhimiya, 1972, 8, (3), 438.